



Международный студенческий форум

ChemCamp 2014

Химическая Олимпиада

Задания очного тура

Москва

2014

Авторский коллектив: Гармаш А.В., Коробов М.В., Лисичкин Г.В.,
Оленин А.Ю., Федотов С.С., Чертков В.А.

Редактор: Рязанцев С.В.

Рецензенты: Ерёмин В.В., Трушков И.В.

Техническая вёрстка: Поликарпова П.Д.

© 2014 Международный студенческий форум ChemCamp.
Копирование, распространение и использование без письменного
разрешения правообладателей не допускается.

www.chemcamp.ru

Уважаемые участники 2-го Международного студенческого форума ChemCamp! Форум ChemCamp – это новая замечательная традиция, родившаяся на Химическом факультете Московского Университета. В России всегда существовала развитая система химических олимпиад, однако эта система ориентирована на школьников, а для студентов химических и смежных специальностей оставались только конкурсы и конференции по узконаправленным тематикам. Зато теперь, в рамках форума ChemCamp, где собираются молодые химики со всей страны и ближнего зарубежья, мы проводим Химическую Олимпиаду, которая охватывает все современные области химической науки и призвана выявить наиболее широко эрудированных и ясно мыслящих специалистов. Мы рады видеть вас на этом уникальном мероприятии! Желаю успехов в предстоящем соревновании!

Председатель оргкомитета форума ChemCamp 2014
декан Химического факультета МГУ
академик РАН Лунин Валерий Васильевич

Друзья! Рад приветствовать Вас на очном туре Химической Олимпиады в рамках форума ChemCamp 2014. Мы отобрали самых достойных претендентов и подготовили для вас интересный комплект непростых заданий, который потребует проявления как глубокой научной эрудиции, так и навыков нестандартного мышления. Надеемся, что они придутся вам по душе. От лица всего оргкомитета олимпиады желаю вам удачи и пусть победит сильнейший!

Организатор Химической Олимпиады
в рамках форума ChemCamp 2014
Рязанцев Сергей Викторович

Комплект заданий очного тура Химической Олимпиады ChemCamp 2014 охватывает все основные области химии за исключением, разве что, биохимии. Каждая задача по отдельности не представляет никаких проблем для любого хорошего студента, специализирующегося на соответствующей кафедре. Но взятые вместе, эти 5 задач требуют от участников довольно широкой общехимической эрудиции и ряда конкретных знаний. В этом смысле комплект довольно жесткий.

Задачи составлены очень квалифицированными химиками, поэтому ошибок в них практически нет. Методически они составлены очень аккуратно – начинаются с простых вопросов и усложняются к концу. Поэтому можно ожидать нормального гауссова распределения в оценках. Творческий интерес имеется во всех задачах, но в разной степени. Банальных задач нет вообще.

В целом, комплект получился достойный и требовательный.

Рецензент,
докт. физ.-мат. наук, профессор
Вадим Владимирович Еремин,

Задача 1.

В настоящее время фосфаты с общей формулой LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) активно исследуются в качестве потенциальных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). На рис. 1 приведена кристаллическая структура LiMPO_4 .

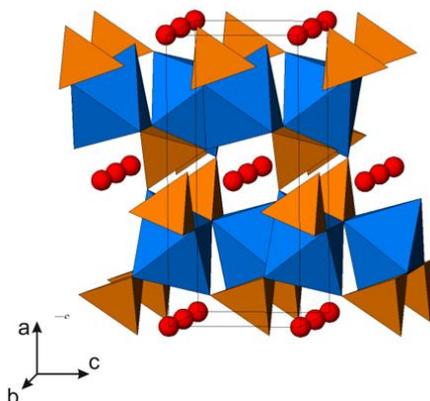


Рис. 1. Кристаллическая структура LiMPO_4 . Октаэдры MO_6 , тетраэдры PO_4 , сферы – ионы Li^+ .

1) Исходя из кристаллической структуры, объясните, в чем заключаются преимущества LiMPO_4 по сравнению с LiCoO_2 ?

Известно, что рабочие потенциалы таких катодных материалов (M^{3+}/M^{2+}) составляют 4.1, 3.45 и 4.8 В соответственно для Mn, Fe и Co.

2) Используя теорию кристаллического поля (ТКП), объясните изменение потенциалов пар M^{3+}/M^{2+} в данном ряду соединений. В чем причина столь резкого увеличения потенциала в LiCoPO_4 (4.8 В) по сравнению с LiCoO_2 (3.7 В)?

3) Сравните удельные энергоемкости для Mn, Fe и Co-содержащих фосфатов (в мВтч/г).

4) Чему равен суммарный магнитный момент каждого из соединений в разряженном состоянии (в μ_B)?

Показано, что в индивидуальном виде фосфаты LiMPO_4 обладают характерной для оксоанионных соединений низкой удельной электропроводностью (порядка 10^{-9} См/см).

5) Какие вы знаете способы увеличения электропроводности таких соединений?

Помимо незамещенных соединений интересными объектами исследований являются твердые растворы, например, $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$.

6) К какому типу твердых растворов относится $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$? Рассчитайте параметры элементарной ячейки для состава $x = 0.4$, пользуясь табличными данными (таблица 1). Вычислите недостающие значения.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки LiMPO_4 (пр. группа Pnma)

M	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
Mn	10.462	6.109	?	304.22
Fe	10.320	?	4.688	290.43

7) Поясните на примере $\text{LiMnPO}_4/\text{MnPO}_4$, в чем заключается суть эффекта Яна-Теллера? Как данный эффект повлияет на работу LiMnPO_4 катодного материала?

Задача 2.

Потенциалы фторидселективного мембранного электрода при погружении его в $1.0 \cdot 10^{-5}$ М (раствор 1) и $1.0 \cdot 10^{-3}$ М (раствор 2) NaF составили -318 и -439 мВ относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода.

1) При погружении в анализируемый раствор потенциал этого электрода составил -347 мВ. *Какова концентрация фторид-ионов в анализируемом растворе?*

2) К растворам 1 и 2 добавили NaCl до концентрации $0,10$ М (изменением объемов растворов пренебречь). После этого потенциал электрода при погружении в раствор 1 стал равен -385 мВ. *Чему будет равен потенциал электрода после погружения в раствор 2?*

3) а) *Схематически изобразите зависимость потенциала фторидселективного электрода от pH раствора при $c(F) = \text{const}$.*

б) *Укажите на этой зависимости рабочий диапазон pH.*

в) *Объясните ход зависимости вне этого диапазона.*

Примечания:

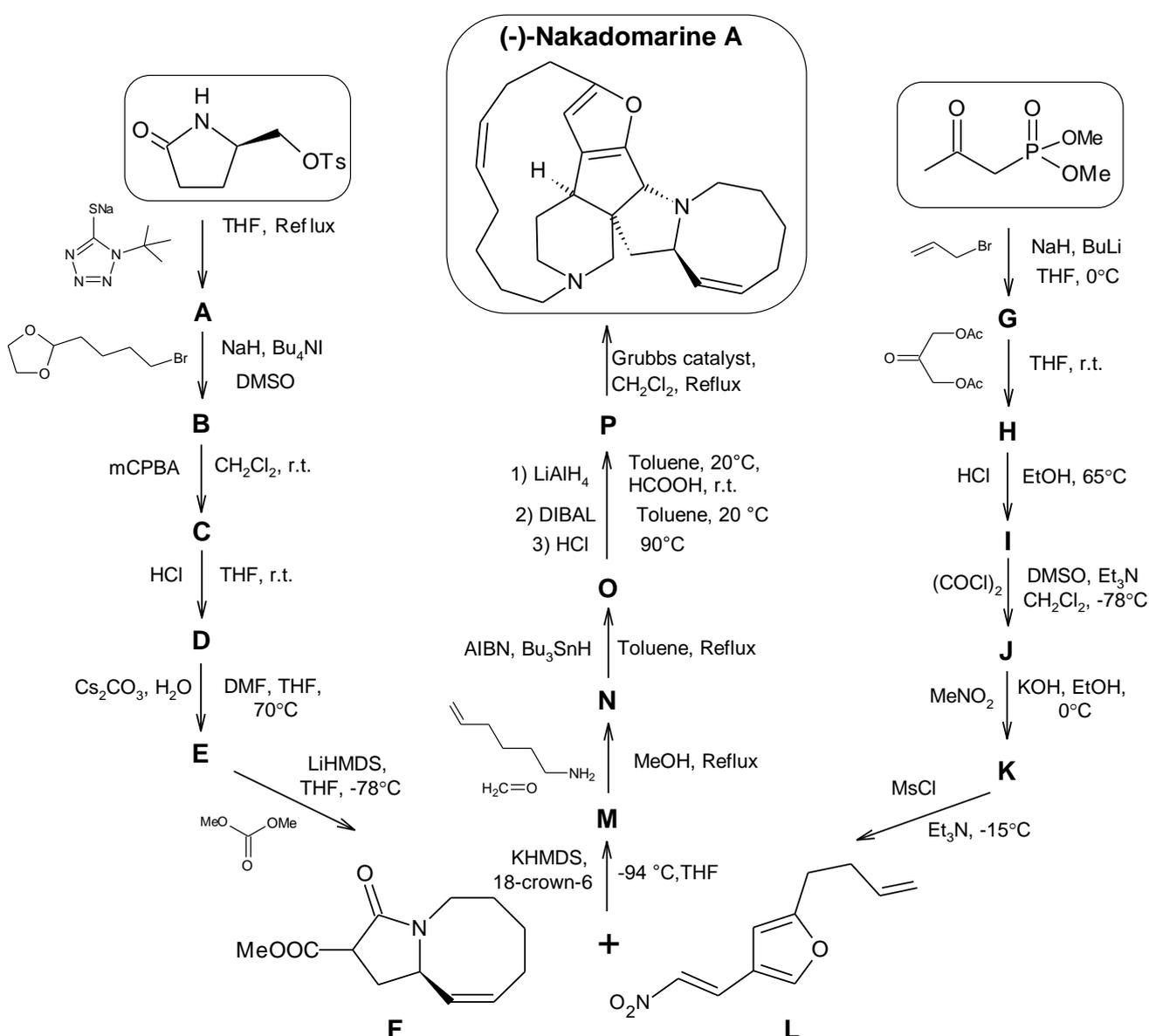
1. Предел обнаружения электрода ниже 10^{-6} М F^- .

2. Влиянием ионной силы в расчетах пренебречь (во всех упомянутых растворах она поддерживается постоянной).

Задача 3.

(-)-Накадомарин А ((-)-*Nakadomarine A*) – биологически активный алкалоид из семейства *Manzamine*, впервые выделенный из морской губки (*Amphimedon*), обитающей вблизи побережья острова Окинава. Вещество продемонстрировало крайне высокую противоопухолевую, противомикробную, противовоспалительную и антималярийную активность, за что стало предметом пристального внимания научной общественности.

Вам предлагается восстановить синтез накадомарина согласно следующей схеме превращений:



1) Расшифруйте схему. Нарисуйте структурные формулы всех неизвестных соединений.

2) Чье имя носит реакция взаимодействия F и L?

Примечания:

C: 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.35-1.46 (m, 2H), 1.48-1.70 (m, 4H), 1.79 (s, 9H), 2.14-2.25 (m, 1H), 2.27-2.49 (m, 3H), 2.92-3.03 (m, 1H), 3.59-3.95 (m, 6H), 4.22-4.35 (m, 2H), 4.79 (t, 1H, J = 4.7 Hz);

I: IR 3344, 2924, 2872; 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 2.37-2.42 (m, 2H), 2.71 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 4.51 (s, 2H), 4.99-5.10 (m, 2H), 5.85 (ddt, 1H, J = 17.1 Hz, J = 10.4 Hz, J = 6.5 Hz), 6.07 (s, 1H), 7.29 (s, 1H)

O: IR 2929, 2858, 1676, 1637; 1H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.07-1.17 (m, 1H), 1.31-1.45 (m, 3H), 1.51-1.66 (m, 3H), 1.68-1.73 (m, 1H), 1.81-1.98 (m, 2H), 2.03-2.11 (m, 3H), 2.24-2.38 (m, 3H), 2.66 (t, 2H, J = 7.6 Hz), 2.87-2.95 (m, 3H), 2.99-3.10 (m, 1H), 3.33-3.62 (m, 6H), 4.92-5.07 (m, 4H), 5.35 (dd, 1H, J = 10.6 Hz, J = 7.6 Hz), 5.74-5.87 (m, 3H), 6.01 (d, 1H, J = 0.8 Hz), 7.21 (d, 1H, J = 0.8 Hz)

LiHMDS и **KHMDS** – гексаметилдисилазид Li и K соответственно.

mCPBA – *мета*-хлорпербензойная кислота

AIBN – азобисизобутиронитрил

Grubbs catalyst – катализатор Граббса первого поколения (комплекс на основе рутения).

Reflux – обратный холодильник

DIBAL - диизобутилалюминийгидрид

Задача 4. Стандартное состояние и стандартные условия.

Скучная это тема в химической термодинамике: стандартные состояния. Однако, без них никак нельзя! Ответьте, пожалуйста, на следующие вопросы:

1) Для многих физико-химических процессов определена величина ΔG^0 , стандартная энергия Гиббса. Выберите одно суждение относительно величин ΔG^0 , которое кажется вам правильным:

а) ΔG^0 - это изменение энергии Гиббса в процессе равновесного перехода из начального состояния в конечное,

б) ΔG^0 является характеристикой процесса (например, химической реакции) и не зависит от выбора стандартных условий,

в) ΔG^0 процесса (например, химической реакции) может измениться при изменении стандартных условий.

2) В 1982 году Международный союз химиков (IUPAC) изменил величину стандартного давления. Вместо старого значения $p^0 = 1 \text{ атм} = 1,01325 \text{ бар}$ стали использовать новое,

$$p^0 = 1 \text{ бар.}$$

а) Изменились ли при этом численные значения термодинамических констант равновесия реакций с участием идеальных газов



Если изменение произошло, укажите, во сколько раз увеличилось или уменьшилось значение констант равновесия при переходе от старого значения p^0 (атм) к новому (бар). Запишите выражение для термодинамической константы.

б) Изменилось ли численное значение стандартной энтальпии испарения воды, ΔH^0 ? Газообразную воду считайте идеальным газом. Если изменение произошло – запишите формулу для $\Delta\Delta H^0$ (численное значение не требуется!).

3) Проводилось исследование зависимости растворимости газа А в бензоле и воде от давления А над растворами при температуре 298 К. Изучаемые растворы А в бензоле и воде были разбавленными и имели практически одинаковые концентрации.

Определена стандартная энергия Гиббса сольватации молекул А в бензоле.

$\Delta G_T^0 = -11$ кДж/моль. В качестве стандартных состояний выбраны давление $p^0 = 1$ бар и концентрация $c^0 = 1$ М.

На рисунке 2 приводится график зависимости равновесной концентрации А в воде от давления А.

а) *Посчитайте коэффициент распределения (D) между водной и органической (бензол) фазами для вещества А. Зависит ли ответ от выбора стандартных состояний?*

б) При детальном рассмотрении результатов экспериментов оказалось, что газ А, находившийся в равновесии с растворами А в бензоле и воде, в одном случае (только в одном из двух!) содержит, наряду с частицами А частицы димеров A_2 . Была сделана поправка в расчетах.

Исправленное значение коэффициента распределения $D_{исп}$ больше или меньше величины D , рассчитанной в пункте 3а)?

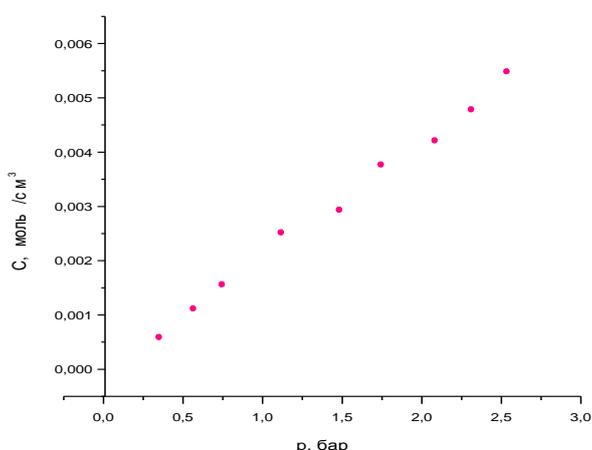


Рис.2. Зависимость концентрации А в водном растворе от давления А над раствором.

Задача 5.

Атрибутом районов активного вулканизма является наличие геотермальных проявлений, горячий поток из которых (пар или пароводяная смесь) может использоваться в качестве источника энергии. Геотермальные электрические станции (ГеоЭС) используют подземное тепло, которое несут горячий пар и горячая вода из специально пробуренных скважин.

В сепараторе пароводяную смесь разделяют на пар и воду, пар напрямую используется в турбинах, сопряжённых с электрогенераторами, а вода либо сбрасывается, либо нагревает вторичный теплоноситель.

В недрах вода находится под высоким давлением в перегретом состоянии и растворяет минералы вмещающих пород, прежде всего силикаты. При подъеме воды по скважине из гидропласта на поверхность давление и температура падают, растворённые кремниевые кислоты полимеризуются и осаждаются в виде кремнезёма на стенках скважин и аппаратуры электростанции, что существенно затрудняет эксплуатацию ГеоЭС.

1) *Рассчитайте примерную электрическую мощность геотермальной электростанции, имеющей потери при переходе тепловой энергии в электрическую на уровне 50 %, эксплуатирующей пять скважин дебитом 10 000 м³/час пара каждая. Температура пара на входе в турбину 170 °С. На выходе из турбины температура пара 120 °С. Давление пара 10 Атм, средняя теплоемкость пара заданных температурах 2,31 кДж/кг.*

2) *Напишите уравнения превращения мономерных соединений кремния в наночастицы кремнезёма.*

3) *Предложите рациональный метод (методы) освобождения геотермальной воды от коллоидного кремнезёма.*

4) *Нарисуйте принципиальную технологическую схему ГеоЭС.*

5) *Есть ли, по Вашему мнению, опасность коррозии оборудования, соприкасающегося с энергоносителями? Из каких материалов предпочтительно изготавливать такое оборудование?*

6) Предложите метод (методы) концентрирования кремнезёмсодержащих геотермальных вод с целью получения золя кремнезёма.

7) Предложите направления практического применения осаждённого из геотермальной воды аморфного кремнезёма и гидрозоля кремнезёма.

8) Предложите метод выделения лития из геотермальной воды, учитывая наличие в ней других катионов (состав воды представлен в таблице).

Таблица 2. Типичный состав минеральных компонентов геотермальных источников

Компонент	Содержание, мг/л	Компонент	Содержание, мг/л
Al^{3+}	0,35	Ca^{2+}	23
Li^+	11	Cl^-	2100
K^+	185	SO_4^{2-}	32
Na^+	1190	SiO_2	560

9) Какие вещества можно использовать в качестве теплоносителя?

10) Как быть с отработанной водой? Почему нельзя сбрасывать её в ближайший водоём?