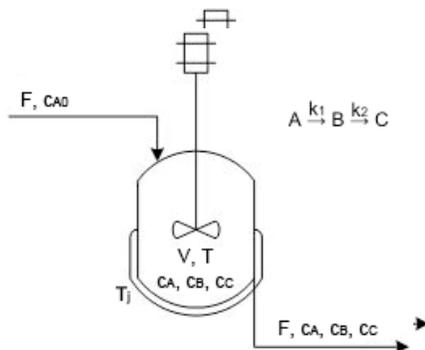


**Задачи заключительного тура олимпиады по химии
2015/2016 уч.г.
11-12 класс**

1. В реакторе идеального смешения (см. схему) производят вещество **В**. Объемный расход (скорость добавления) вещества **А** составляет $F = 2,4 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, начальная концентрация **А** $C_{A0} = 1500 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$. Скорость реакции превращения **А** в **В** описывается уравнением $r_A = k_1 \cdot C_A$. Вещество **В** далее образует вещество **С** со скоростью $r_B = k_2 \cdot C_B$. Можно предположить, что смешение поступающего в реактор потока вещества **А** с содержимым реактора происходит мгновенно и вытекающий из реактора поток имеет такой же состав, что и содержимое реактора. Константу скорости реакции k_i можно посчитать по формуле:

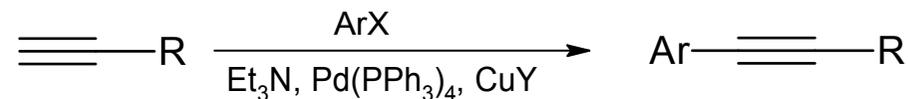


$k_i = A_i e^{-\frac{E_{ai}}{RT}}$, где $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Температура реактора $T = 600 \text{ К}$, реактор охлаждается холодной водой температуры T_j . Энтальпии реакций составляют ΔH_1 и ΔH_2 , соответственно. Охлаждающую систему реактора можно описать уравнением $Q = U \cdot (T - T_j)$, где количество теплоты Q обозначает поглощаемую энергию.

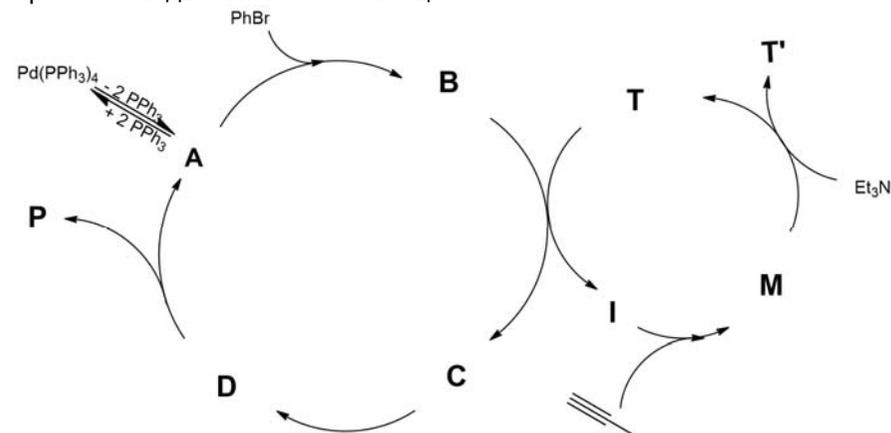
$A_1 \text{ (с}^{-1}\text{)}$	710000	$\Delta H_1 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$	-82000
$A_2 \text{ (с}^{-1}\text{)}$	5300000	$\Delta H_2 \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$	124000
$E_{a1} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$	52000	$U \text{ (Вт} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}$	500000
$E_{a2} \text{ (Дж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$	76000		

- Каким должен быть объем реактора, чтобы прореагировало 85% исходного вещества **А** ($x_A = 85\%$)? (3)
- Каков выход продукта вещества **В**, исходя из прореагировавшего количества вещества **А**? (3)
- Какой температуры должна быть охлаждающая вода, чтобы температура реактора оставалась неизменной и можно было избежать перегрева и взрыва реактора? (2,5)
(8,5)

2. Реакция кросс-сочетания Соногаширы на данный момент является одной из самых исследуемых реакций в органической химии. Ее используют для образования углерод-углеродной связи при реакции между терминальным алкином и арилгалогенидом. Реакция протекает при содействии нескольких катализаторов на основе переходных металлов:



Согласно наиболее распространенной версии механизма, реакция протекает в два каталитических цикла:

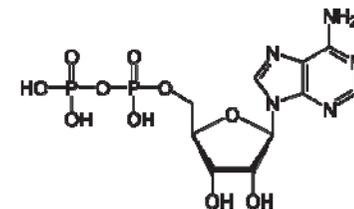


Сначала тетракис(трифенилфосфин)палладий(0) диссоциирует с образованием активного вещества **А**. Затем происходит окислительное присоединение арилгалогенида к комплексу палладия и образуется четырехвалентный комплекс **В**, в котором степень окисления палладия +II. Далее следует переметаллирование (обмен металлами) между веществом **Т**, содержащим медь, и комплексом **В**. Катион галогенида меди(I) **И** присоединяется к электронному облаку алкина, образуя π -комплекс **М**. При реакции **М** с триэтиламиноном выпадает соль **Т'**. На этапе **С**→**Д** происходит *trans-cis* изомеризация комплекса. В ходе последнего этапа выделяется продукт **Р** и каталитический цикл замыкается вновь образованием активного соединения палладия **А**.

- Напишите структурные формулы **А**, **В**, **С**, **Д**, **Т**, **И**, **М**, **Т'**, **Р**. (9)
- Какова роль триэтиламина в каталитическом цикле? (1)
- Почему палладиевый катализатор должен сначала диссоциировать? (1)
- Объясните, как бы повлияло на скорость реакции использование арилхлорида или арилыодида вместо арилбромиды. (1)
(12)

3. Аденозинтрифосфат (АТФ) – это универсальный источник и переносчик энергии в биохимических процессах.

а) Опираясь на данную структуру аденозиндифосфата (АДФ), нарисуйте



незаряженную структуру АТФ. Посчитайте молярную массу обеих структур. (1,5)

b) В физиологических условиях полифосфатная цепь диссоциирует, в следствии чего АДФ и АТФ становятся отрицательно заряженными. Допишите в уравнение гидролиза АТФ недостающие компоненты и расставьте стехиометрические коэффициенты:



Некоторые микроорганизмы способны фиксировать газообразный азот, в ходе чего инертная молекула азота преобразуется в более химически активный аммиак. Энергию для фиксирования азота поставляет реакция гидролиза АТФ (ее изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_r G = -51,8$ кДж/моль).

c) i) Дополните полуреакцию восстановления азота и расставьте стехиометрические коэффициенты: $\text{N}_2 = \text{NH}_3 + \text{H}_2$. **ii)** Посчитайте изменение свободной энергии Гиббса данной реакции $\Delta_r G_1$. (2,5)

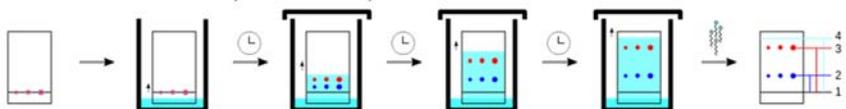
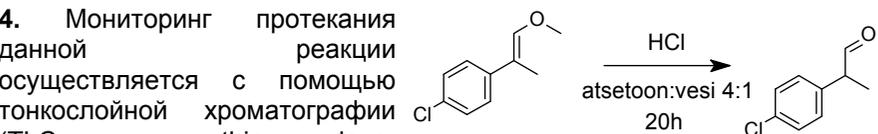
d) Сколько молекул АТФ надо теоретически гидролизовать для реакции одной молекулы азота? (1,5)

e) В микроорганизмах на фиксирование 1 г азота расходуется 289,6 г АТФ. Сколько молекул АТФ гидролизуется в действительности для фиксирования одной молекулы азота? (1)

f) i) Напишите суммарную реакцию гидролиза АТФ и фиксирования азота в микроорганизмах и расставьте стехиометрические коэффициенты. **ii)** Посчитайте изменение свободной энергии Гиббса данной реакции $\Delta_r G_2$. (2)

Данные: $\Delta_f G(\text{NH}_{3,g}) = -3,98$ ккал/моль; $\Delta_f G(\text{H}^+_{aq}) = -9,52$ ккал/моль; 1 кДж = 0,239 ккал. (9,5)

4. Мониторинг протекания данной реакции осуществляется с помощью тонкослойной хроматографии (TLC – thin layer chromatography). TLC – это способ разделения смеси веществ. Он базируется на том, что разделяемые вещества по-разному распределяются на покрытой силикагелем пластинке. За перемещение образца вдоль пластинки отвечает элюент (раствор с определенным составом). Перемещение происходит за счет капиллярного эффекта. Вещества взаимодействуют с ОН-группами силикагеля и скорость их передвижения вдоль пластинки зависит от их полярности. Принцип действия TLC изображен на приведенной схеме.



Отдельные этапы и конечный результат TLC: 1 – линия старта; 2 – сильнее

адсорбированное вещество; 3 – слабее адсорбированное вещество; 4 – конечный уровень элюента.

Один из самых распространенных элюентов – смесь изогексана-этилацетата 10:1.

a) Нарисуйте структурные формулы изогексана и этилацетата. (2)

b) Сколько мл изогексана и этилацетата надо смешать для приготовления 30 мл элюента? Предположите, что объемы можно складывать. (1)

Из реакционной смеси взяли несколько капель пробы и добавили к смеси вода-диэтиловый эфир. После взбалтывания образовавшаяся смесь разделилась на две фазы.

c) Объясните, какой слой надо анализировать – верхний или нижний? (2)

d) Исходя из функциональной группы, содержащей кислород, к каким классам веществ можно отнести исходное вещество и продукт? (1)

e) Объясните, какое вещество после TLC будет дальше от линии старта – исходное вещество или продукт? (2)

f) Если следить за протеканием реакции таким способом, когда можно считать реакцию завершенной? (1)

(9)

5. Два наиболее распространенных способа получения фосфорной кислоты (мокрый способ и термическая обработка) максимально оптимизированы на сегодняшний день. Например, энергию, выделяющуюся при экзотермических реакциях, используют для проведения эндотермических реакций или для дополнительного нагрева. Раньше для этого нужен был отдельный источник энергии.

a) Посчитайте оптимальную суммарную энтальпию реакции для **i)** термического и **ii)** мокрого процессов. Докажите, что эти процессы эндотермичны. (2)



Предпочтительно производить концентрированную (63-84%) фосфорную кислоту. В ходе термического процесса можно получить очень чистую фосфорную кислоту высокой концентрации. Для этого процесса очень важно перевести P_4O_{10} в летучее состояние. P_4O_{10} должен реагировать с водой в строго определенном отношении, чтобы избежать возникновения вязкой полифосфорной кислоты ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

b) Нарисуйте структурные формулы **i)** P_4 , **ii)** P_4O_{10} , **iii)** H_3PO_4 и **iv)** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. (2)

c) В каком молярном отношении должны реагировать P_4O_{10} и вода, чтобы образовался 84%-ный (по массе) раствор H_3PO_4 ? (2)

Концентрация раствора H_3PO_4 , полученного мокрым методом, определяется равновесием выпадения в осадок $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из раствора: $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{тв.}) \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}(\text{раствор})$, где $m:n = 3$. Выпасть в осадок может $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или при более высокой температуре $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

d) Посчитайте концентрацию (по массе) раствора H_3PO_4 , полученного мокрым методом при низкой и при высокой температуре. **(2)**

e) Почему выпадение $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при низкой температуре выгоднее, хотя полученный раствор H_3PO_4 менее концентрированный? **(1)**

В традиционных методах получения фосфорной кислоты используют минералы с высоким содержанием фосфора, однако с развитием технологий, использующих возобновляемые источники энергии, интерес представляет производство H_3PO_4 также из минералов с низким содержанием фосфора, из сточной воды и летучей золы.

f) Напишите, какие вещества получают из летучей золы, содержащей $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_3$, SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , после поочередной обработки **i)** H_3PO_4 и HCl ; **ii)** CaCO_3 (осаждение фосфора, содержащегося в растворимой кислой соли); **iii)** H_2SO_4 . **(3)**

(12)

6. Катенан состоит из двух сцепленных макроциклов, между которыми нет ковалентной связи (см. схему).

Прорыв в химии катенанов произошел после открытия направленного синтеза, который по сравнению со статистическим дает более высокий выход продукта. В случае статистического синтеза концентрацию одного из макроциклов поддерживают высокой, что увеличивает вероятность его сцепления со вторым макроциклом.



a) Нарисуйте схему статистического синтеза катенана в два этапа из двух молекул **A**. **(3)**

b) При направленном синтезе две молекулы исходного вещества ориентируются с помощью шаблона так, чтобы во время реакции два одновременно образующихся макроцикла сцеплялись друг с другом. Объясните, какую молекулу (**B** или **C**) лучше предварительно ориентировать? Что можно использовать в качестве шаблона? **(2)**

c) Напишите уравнение реакции образования катенана с использованием **B** и **C** в качестве исходных веществ. Используйте **X** для обозначения шаблона. **(4)**

(9)

