



Страна

Фамилия

1ая Олимпиада мегаполисов

ХИМИЯ

Теоретические задачи

7 сентября 2016

Москва, Россия



Инструкции

- Начинайте только по команде СТАРТ. На выполнение работы отводится 4.5 часа.
- Используйте только выданные вам ручку и калькулятор.
- Все решения надо записывать только в специально выделенных местах в текстах заданий. Записи в других местах оцениваться не будут. Обратную сторону листов бумаги можно использовать в качестве черновика.
- Обязательно записывайте вычисления в тех местах, где требуются расчеты. Если вы приведете только ответ на сложный вопрос, не записав решения, этот ответ не будет оцениваться.
- Если у вас возникнут вопросы по формулировке заданий, поднимите руку.
- Если вам нужно выйти из аудитории, поднимите руку.
- Вы можете попросить официальную английскую версию, если вам что-то непонятно в тексте заданий.



Константы

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 К
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

Газы считаются идеальными.

Периодическая таблица с относительными атомными массами

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



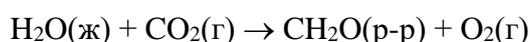
Страна

Фамилия

Задача 1. Круговорот углекислого газа**(12 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	2	6	4	8	20

Москва – один из самых зеленых мегаполисов мира. Площадь зеленых насаждений в городе составляет 340 км², или примерно 1/3 от общей площади (без учета новых территорий). Зеленые растения под действием света поглощают углекислый газ и выделяют кислород в результате реакции фотосинтеза, упрощенное уравнение которой:



1. Определите знаки энтальпии и энергии Гиббса этой реакции.

Функция	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$
Знак (+, -, 0)		

2. Рассчитайте объем поглощенного CO₂ (в м³, при 25°C и 1 атм) и массу образовавшихся углеводов (в кг) в течение солнечного дня (8 ч) в Москве. Необходимая информация:

- мощность солнечного излучения, поглощаемого поверхностью – 150 Вт/м²;
- энергия Гиббса реакции фотосинтеза составляет 480 кДж/моль CO₂;
- растения поглощают около 10% солнечной энергии;
- 25% поглощенной световой энергии идет на образование кислорода.

Расчет:

$$V(\text{CO}_2) = \text{_____ м}^3$$

$$m(\text{CH}_2\text{O}) = \text{_____ кг}$$

В то же время, в Москве – около 4 миллионов автомобилей, которые сильно загрязняют атмосферу города.



3. Сколько километров (в среднем) может проехать в день один московский автомобиль, чтобы содержащийся в выхлопных газах CO_2 был полностью поглощен зелеными растениями? Примите, что формула бензина – C_8H_{18} , плотность – 0.7 кг/л; расход топлива – 10 л / 100 км.

Расчет:

Пробег автомобиля = _____ км

Природный фотосинтез – основной процесс утилизации углекислого газа. В то же время, активно разрабатываются методы химической утилизации путем превращения CO_2 в полезные органические и неорганические вещества – топливо, удобрения, полимерные и строительные материалы.

4. Напишите по одному уравнению реакции, позволяющему преобразовать CO_2 в практически важное вещество с массовым содержанием углерода:

- а) 12%;
- б) 20%;
- в) 37.5%;
- г) 75%.

Подсказка. Во всех веществах молекула (формульная единица) содержит один атом углерода.

а) Вещество –

Уравнение реакции:

б) Вещество –

Уравнение реакции:

в) Вещество –

Уравнение реакции:

г) Вещество –

Уравнение реакции:



Задача 2. Неорганические превращения и структуры

(12 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Техн. баллы	6	6	2	3	6	1	24

Неизвестный газ с плотностью 1.50 г/л (при 273 К и 1 атм) пропустили через бесцветный раствор, содержащий 1.00 г неорганической соли **X**, вызывающей фиолетовое окрашивание пламени. После прохождения через раствор плотность газа уменьшилась до 1.43 г/л (при 273 К и 1 атм), а его объем остался неизменным. При выпаривании раствора был получен белый порошок **Y** массой 1.289 г, который также может быть получен при окислении **X**. Если исходный газ пропустить через раствор **X** в присутствии крахмала, то наблюдается фиолетовое окрашивание.

1. Определите неизвестный исходный газ – напишите формулы веществ, входящих в его состав, и найдите их мольные доли. Приведите льюисовы структуры молекул.

Выкладки:

Вещества и мольные доли:

Льюисовы структуры:

2. Определите вещества **X** и **Y**, напишите уравнения реакций.

Расчет:

X –**Y** –

Уравнения реакций:



Страна

Фамилия

3. Что происходит при смешении растворов **X** и **Y** в кислой среде? Напишите уравнение реакции в ионной форме.

4. Изобразите геометрическое строение аниона в **Y**.

5. В кислой среде из водного раствора **Y** кристаллизуется соль **Z**, содержащая 24.6% кислорода по массе. Определите формулу **Z** и изобразите геометрическую структуру ее аниона.

Расчет:

Формула **Z**:

Структура аниона:

6. Какое применение находит исходный газ в мегаполисах?



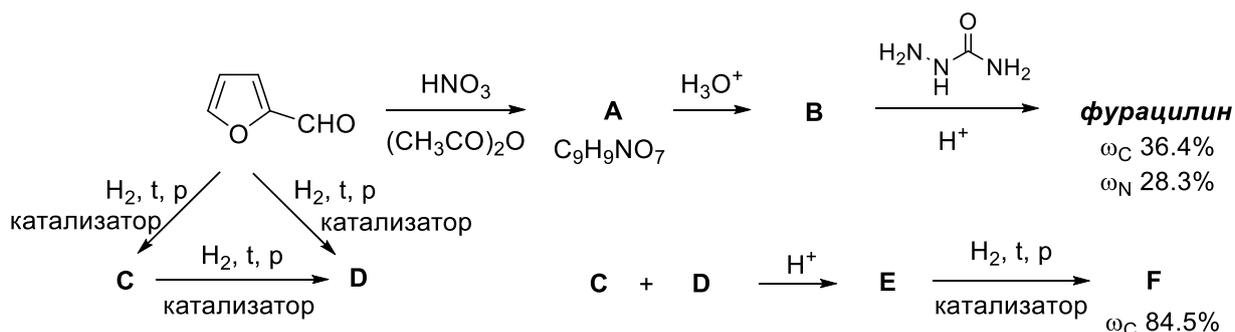
Задача 3. Лекарства из биомассы

(12 баллов)

Посвящается светлой памяти профессора А.В. Бутина

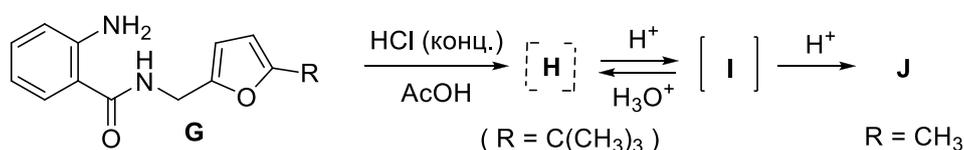
Вопрос	1	2	3	Всего
Техн. баллы	14	6	10	30

В последние годы значительное внимание уделяется использованию биомассы в качестве источника органических соединений. В этом отношении одним из наиболее важных продуктов первичной переработки биомассы является фурфурол (фуран-2-карбальдегид). Его легко можно превратить в другие производные фурана, в том числе лекарственные средства, либо в линейные алканы, используемые как дизельное топливо. На схеме представлен один из методов превращения фурфурола в биотопливо, а также получение из фурфурола антибактериального препарата *фурацилина*.

1. Напишите структурные формулы *фурацилина* и соединений А–F.

A	B	<i>фурацилин</i>	
C	D	E	F

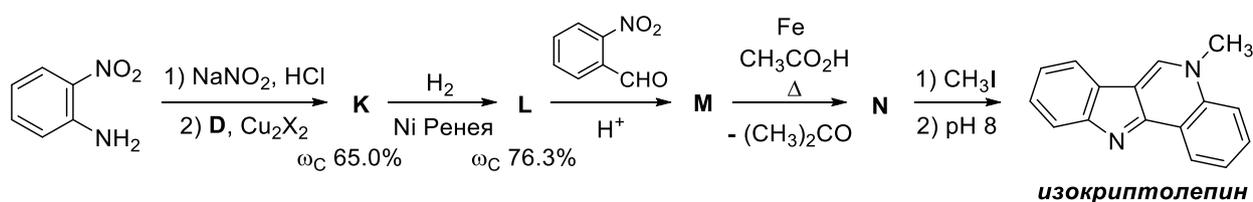
Фуран и его производные могут быть эффективно превращены в другие гетероциклы. Так, в 1930-х гг. профессор МГУ Ю.К. Юрьев разработал промышленный метод превращения фуранов в пирролы, основанный на нагревании фурана с аммиаком (аминами) выше 400 °С в присутствии оксида алюминия. В лабораторных условиях для осуществления такого превращения используется гидролиз фурана с последующей реакцией Пааля-Кнорра с аммиаком (амином). Данная последовательность может быть реализована как двухстадийный процесс или как домино-реакция. Так, *N*-(фурфурил)антраиламид **G** ($R = \text{CH}_3$) при действии концентрированной HCl в уксусной кислоте даёт новое гетероциклическое соединение **J**, причём реакция протекает через промежуточное образование интермедиатов **H** и **I**. Однако, соединение **G** с $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ в тех же условиях превращается только в соответствующий продукт **H**.



2. Напишите структурные формулы соединений **H–J** в общем виде (указывая заместитель в фурановом цикле, а также в **H–J** как R), учитывая, что **I** – бициклическое соединение.

H	I	J

Интересное превращение простого производного фурана, являющегося продуктом переработки биомассы, в алкалоид изокриптолепин, проявляющий противомаларийные и антираковые свойства, было разработано недавно А.В. Бутиным с сотр.





Страна

Фамилия

3. Напишите структурные формулы соединений **K–N**, учитывая, что соединение **M** содержит индольное кольцо.

K	L
M	N

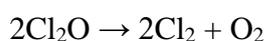


Задача 4. Радикальное разложение

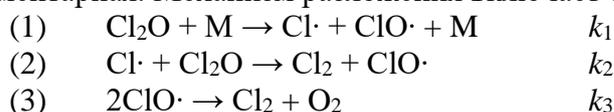
(12 баллов)

Вопрос	1	2	3	4a	4b	4c	5	Всего
Техн. баллы	12	3	10	6	4	4	20	59

Практически все оксиды галогенов являются эндотермическими соединениями, т.е. образуются из элементов с поглощением тепла. Оксид хлора (I), желто-коричневый газ, – не исключение. При умеренном нагревании он подвергается экзотермическому распаду на хлор и кислород в соответствии с уравнением

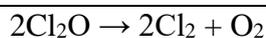


Эта реакция – неэлементарная. Механизм разложения включает следующие стадии:



($k_1 - k_3$ – константы скорости, M – любая молекула)

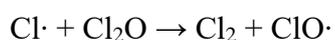
1. Используя закон Гесса, рассчитайте энтальпии реакций для элементарных стадий и суммарного уравнения. Для каждого случая укажите, является ли реакция экзотермической (напишите « $Q > 0$ ») или эндотермической (« $Q < 0$ »). Необходимые данные приведены в конце задачи.



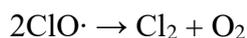
$$\Delta_r H^\circ =$$



$$\Delta_r H^\circ =$$



$$\Delta_r H^\circ =$$



$$\Delta_r H^\circ =$$

2. Какая элементарная стадия, на ваш взгляд, самая медленная? Поставьте галочку.

(1) (2) (3)

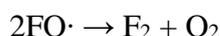


3. Выведите выражение для скорости расходования Cl_2O , используя квазистационарное приближение. Не выражайте $[\text{M}]$ через концентрации конкретных веществ, оставьте как есть.

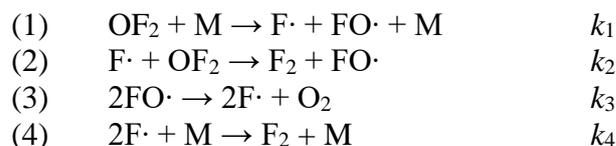
Выкладки:

$$-\frac{d[\text{Cl}_2\text{O}]}{dt} =$$

Разложение фторида кислорода, OF_2 , на фтор и кислород проходит по схожему механизму за важным исключением: реакция между двумя радикалами $\text{FO}\cdot$ дает атомы фтора, а не молекулу. Причина этого в том, что реакция



сильно экзотермична, и выделяющегося тепла достаточно для разрыва связи $\text{F}-\text{F}$. Образующиеся атомы фтора затем димеризуются или реагируют с OF_2 . Полный механизм реакции таков:



($k_1 - k_4$ – константы скорости, M – любая молекула)

Это – цепная реакция: радикал $\text{F}\cdot$ дает $\text{FO}\cdot$, затем радикал $\text{FO}\cdot$ дает $\text{F}\cdot$, и процесс повторяется. Радикалы $\text{F}\cdot$ и $\text{FO}\cdot$ являются носителями цепи.

При определенных условиях экзотермические цепные реакции протекают с ускорением. У этого может быть две причины: а) разогрев реакционной смеси приводит к увеличению констант скорости, что увеличивает скорость реакции и б) за цикл развития цепи количество ее носителей увеличивается, что приводит к экспоненциальному росту их концентраций в ходе реакции. Эти два режима называются *термическим* и *разветвленным цепным*, соответственно.

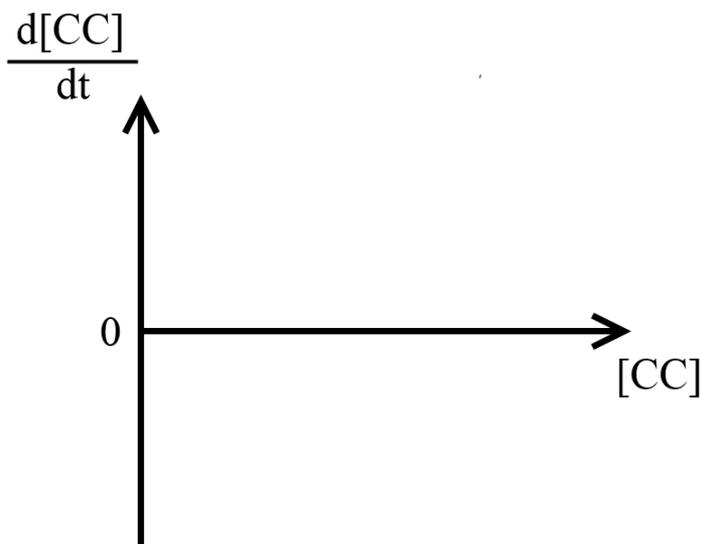


4а. Используя закон действующих масс, поучите выражение для скорости изменения суммарной концентрации носителей цепи [CC] (от chain carrier) в реакции разложения OF_2 . Не выражайте [M] через концентрации конкретных веществ. Учтите, что концентрация радикалов очень мала вне зависимости от режима реакции.

Выкладки:

$$\frac{d[\text{CC}]}{dt} = \frac{d([\text{F}] + [\text{FO}])}{dt} =$$

4б. Качественно изобразите график зависимости $d[\text{CC}]/dt$ от [CC].



4с. Является ли разложение OF_2 термическим процессом или разветвленным цепным?

термический

разветвленный цепной



Страна

Фамилия

5. Выведите выражение для скорости расходования OF_2 , используя квазистационарное приближение. Не выражайте $[M]$ через концентрации конкретных веществ, оставьте как есть.

Выкладки:

$$-\frac{d[\text{OF}_2]}{dt} =$$

Стандартные энтальпии образования при 298 К:

Вещество	$\cdot\text{O}\cdot$	$\text{Cl}\cdot$	$\text{ClO}\cdot$	Cl_2O	ClO_2	$\text{F}\cdot$	$\text{FO}\cdot$	OF_2
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	249	121	101	88	105	79	109	25

**Задача 5. Сахара (12 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Техн. баллы	1	2	4	1	3	3	4	2	5	25

Глюкоза – самый распространенный на Земле моносахарид. Это соединение было одним из первых, для которого была установлена молекулярная формула ($C_6H_{12}O_6$). Это послужило основанием для того, чтобы называть все сахара углеводами, то есть «гидратами углерода» с общей формулой $C_n(H_2O)_m$. Впоследствии было установлено, что многие моносахариды и их производные имеют другие молекулярные формулы. Тем не менее, зачастую и такие соединения относят к углеводам.

Эквимольная смесь производных *D*-глюкозы **A**, **B**, **C** и **D**, а также каждая из попарных эквимольных смесей **A-B** и **C-D** имеют состав $C_n(H_2O)_n$ в расчете на один моль смеси. В то же время, ни одно из индивидуальных соединений **A-D** формулой $C_n(H_2O)_n$ не описывается. Превращение *D*-глюкозы в каждое из соединений **A-D** протекает без изменения числа атомов углерода.

1. Определите, чему равно n в составе четырехкомпонентной смеси.

$n =$

Соединение **A** образуется из *D*-глюкозы в результате ее взаимодействия с реактивом Толленса, который готовят, добавляя раствор аммиака к раствору, содержащему нитрат серебра и гидроксид натрия, с подкислением среды после окончания реакции.

2. Запишите уравнения реакций образования реактива Толленса.

--

3. а) Запишите реакцию взаимодействия реактива Толленса с *D*-глюкозой в молекулярной форме. б) Изобразите **A** в проекции Фишера.

а)	б)
----	----



4. Запишите молекулярную формулу **В**.

--

Соединение **В** полностью блокирует жизненно важный процесс гликолиза на стадии изомеризации *D*-глюкозо-6-фосфата в *D*-фруктозо-6-фосфат.

5. Изобразите **В** в проекции Фишера.

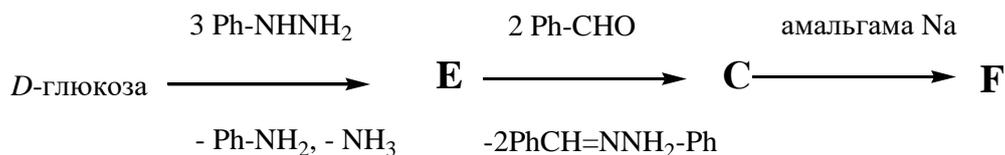
--

В соединениях **С** и **Д** абсолютная конфигурация асимметрического атома углерода, по которому определяется принадлежность к *D*- или *L*-ряду, остается неизменной по сравнению с исходной *D*-глюкозой.

6. Предложите молекулярные формулы соединений **С** и **Д**.

С	Д

С образуется в результате взаимодействия *D*-глюкозы с фенилгидразином по следующей схеме (где **F** – изомер глюкозы):





Страна

Фамилия

7. Изобразите **E**, **C** и **F** в проекциях Фишера.

E	C	F

8. Запишите реакцию образования **D** из *D*-глюкозы. Изобразите **D** в проекции Фишера.

--

9. Какие из соединений **A-D** могут существовать в циклической форме (отметьте правильный ответ)? Изобразите соответствующие структурные формулы.

Соединение	A	B	C	D
Циклическая форма	<input type="checkbox"/> Да <input type="checkbox"/> Нет			
Структурная формула				