



Страна

Код участника

3-я Олимпиада мегаполисов

ХИМИЯ

Теоретический тур

5 сентября, 2018

Москва, Россия



Инструкции

- Начинайте только по команде СТАРТ. На выполнение работы отводится 4 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.

Рекомендации

- * Внимательно прочитайте текст заданий. Важно понять: а) что дано в условии, б) что требуется от вас.
- * Во всех задачах есть вопросы разного уровня сложности, включая очень простые. Постарайтесь ответить на максимально возможное число вопросов. Постарайтесь оставить как можно меньше пустых мест в решении.
- * В расчетах используется атомные массы элементов из выданной вам периодической таблицы.

Успехов!

Константы

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

Газы считайте идеальными.

Периодическая таблица с относительными атомными массами

1																	18
1 H 1.008																	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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 -			



Задача 1. Неорганическая угадайка

(12 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	20	10	10	5	5	5	10	65
Результат								

Минерал X_1 – бинарное соединение, образованное элементами X и Y в массовом соотношении $X / Y \approx 2 / 1$. При нагревании на воздухе X_1 превращается в черный порошок X_2 и бесцветный газ Y_2 , который обесцвечивает раствор перманганата калия. В кристаллической структуре X_1 имеются два типа анионов в равных количествах и два типа катионов с разными координационными числами.

1. Запишите формулу X_1 , объясните его ионный состав, записав формулы всех ионов, из которых он состоит, и напишите уравнения перечисленных реакций.

X_1 –

Ионный состав X_1 –

Уравнения реакций:

В лаборатории вещество X_1 получают, пропуская газ Y_3 через раствор соли X_3 , образованной элементом X и дающей белый осадок с подкисленным раствором хлорида бария.

2. Запишите уравнение реакции получения X_1 , укажите окислитель и восстановитель.

Уравнение реакции:

Окислитель:

Восстановитель:

3. При одновременном пропускании газов Y_2 и Y_3 через раствор гидроксида натрия образуется один основной продукт Y_4 , содержащий элемент Y . Напишите уравнение реакции.

Уравнение реакции:



4. При охлаждении раствора Y_4 выпадает осадок Y_5 (содержит 25.8 масс.% элемента Y). Определите формулу Y_5 .

Расчет

Y_5 –

При одновременном пропускании газов Y_2 и Y_3 через воду образуется коллоидный раствор простого вещества Y , содержащий, кроме того, различные анионы.

5. Напишите структурную формулу одного из этих анионов, Y_6 , если известно, что Y_6 образуется при взаимодействии раствора Y_4 с иодом.

Структура аниона Y_6

6. При добавлении к водному раствору X_3 избытка водного раствора Y_4 наблюдается постепенное обесцвечивание и выделение осадка X_1 . Запишите уравнение реакции.

Уравнение реакции:

7. Из раствора, полученного растворением X_1 в 10 М азотной кислоте, выпадают синие кристаллы X_7 (25.5 масс.% элемента X). Определите формулу X_7 и запишите уравнение реакции.

Расчет

X_7 –

Уравнение реакции:

Задача 2. Малиновая химия
(12 баллов)


Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	8	18	3	1	30
Результат					

«С ума ты сходишь от Берлина;
 Мне ж больше нравится Медынь.
 Тебе, дружок, и горький хрен – малина,
 А мне и бланманже – польнь!»
 (Козьма Прутков, «Разница вкусов»)

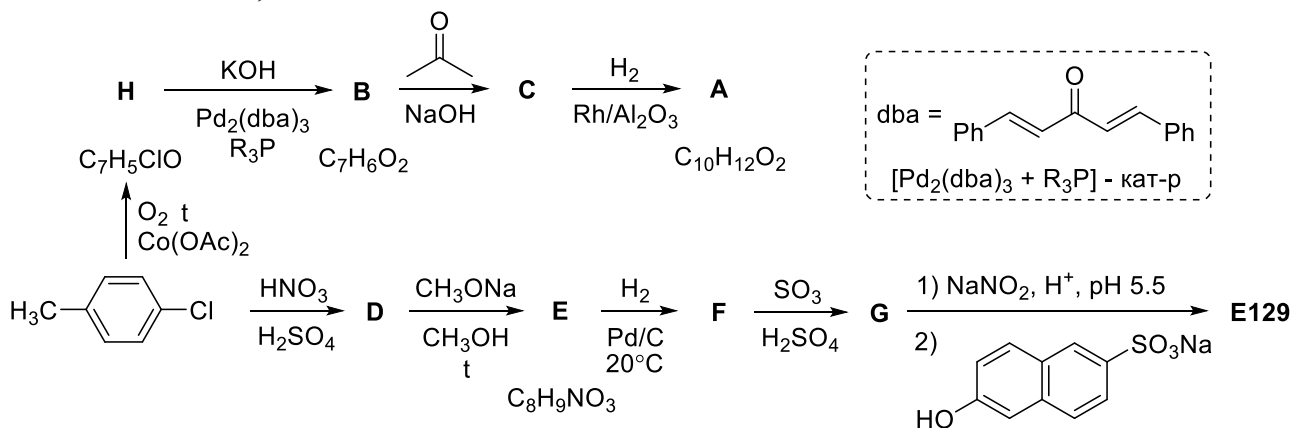
В средней полосе России, в том числе в районе Москвы, широко распространена малина (*Rubus idaeus*) – листопадный полукустарник со сладкими и полезными плодами, используемыми при простуде и гриппе как жаропонижающее и потогонное средство в свежем или замороженном виде, а также в виде варенья, мармелада, желе и пр. Плоды малины содержат до 11% сахаров, органические кислоты, спирты, кетоны, витамины А, В, С, антоцианины (придающие красный цвет ягодам), катехины, обладающие противоокислительными свойствами.

1. Напишите структурные формулы (без учета стереохимии) следующих веществ, найденных в плодах малины: глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), яблочной ($C_4H_6O_5$), винной ($C_4H_6O_6$), лимонной ($C_6H_8O_7$), салициловой ($C_7H_6O_3$) кислот, изоамилового спирта ($C_5H_{12}O$), диацетила ($C_4H_6O_2$), ацетоина ($C_4H_8O_2$).

Глюкоза	Яблочная кислота	Винная кислота	Лимонная кислота
Салициловая кислота	Изоамиловый спирт	Диацетил	Ацетоин

Нужно отметить, что все указанные выше вещества используются в пищевой промышленности как консерванты, вкусовые добавки или пищевые красители (изоамиловый спирт – в виде эфиров). С другой стороны, многие пищевые продукты со вкусом и запахом малины не имеют никакого отношения к плодам *Rubus idaeus*; их вкус и запах обусловлены присутствием ряда продуктов химической промышленности. Наиболее известен из них «кетон малины» (**A**). Это соединение, действительно содержащееся в ягодах малины (1-5 мг на кг), используют в пищевой и косметической промышленности для придания продуктам малинового вкуса и аромата. Природный кетон малины очень дорог (порядка 20000 US\$ за кг), поэтому его получают в две стадии из соединения **B** согласно приведенной ниже схеме. Такой продукт стоит от 10 до 100 \$ за кг.

Цвет пищевых и косметических «малиновых» продуктов обычно обеспечивается использованием красителя «красный очаровательный AC» (*Allura Red*, **E129**), который синтезируют из 4-хлортолуола. Из последнего можно получить также и соединение **B**. При этом на стадии его образования из **H** важным является использование каталитической версии реакции, так как при отсутствии катализатора взаимодействие **H** протекает только с крепкой щелочью и в жестких условиях, что приводит в основном к другому превращению с образованием продуктов **I** и **J**, причем содержание кислорода в **I** больше, чем в **H**, а в **J** несколько меньше, чем в **H**.



2. Расшифруйте схему, напишите структурные формулы соединений **A–H** и **E129**.

A	B	C
D	E	F



Страна

Код участника

G	H	E129
----------	----------	-------------

3. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся из **H** в ходе конкурирующей реакции. Чьё имя носит эта реакция?

I	J	Фамилия ученого
----------	----------	-----------------

4. Соединение **D** является основным продуктом нитрования 4-хлортолуола. Какой эффект (индуктивный или мезомерный) заместителей в ароматическом цикле субстрата определяет региохимию процесса (поставьте крестик в соответствующем поле)?

Индуктивный	<input type="checkbox"/>
Мезомерный	<input type="checkbox"/>



Задача 3. Переработка нефти в черте города

(12 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6а	6б	7а	7б	Сумма
Очки	2	2	1	1	1	3	2	3	3	18
Результат										

Москва – довольно чистый город, так как в последние десятилетия многие промышленные предприятия были вынесены за его пределы. Однако, есть одно предприятие, которое работает в черте города и способно сильно загрязнять окружающие водоемы и атмосферу. Это – Московский нефтеперерабатывающий завод, снабжающий столицу автомобильным и авиационным топливом.

Каждый год завод перерабатывает около 10 млн. т нефти. Основные продукты – автомобильный бензин (2 млн т) и дизельное топливо (1.7 млн т). Оба вида топлива удовлетворяют современному экологическому стандарту «Евро-5». Одно из требований стандарта – очень низкое содержание серы, не более 0.001 мас. %.

1. В стандарте «Евро-4» допустимое содержание серы – в 5 раз больше, чем в «Евро-5». Если бы завод выпускал топливо по предыдущему стандарту, то сколько тонн сернистого газа дополнительно выделялось бы в атмосферу при сгорании этого топлива?

Расчет

$$m(\text{SO}_2) =$$

Для удаления серы нефтепродукты подвергают гидроочистке – действуют на них избытком водорода при температуре около 300 °С и давлении в десятки атмосфер. В таких условиях все органические вещества превращаются в алканы и неорганические водородные соединения металлов.

2. Напишите уравнения реакций пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и тиофена $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ с водородом, происходящих при гидроочистке. Используйте только молекулярные формулы.

Реакция пиридина:



Реакция тиофена:

3. Водород, необходимый для гидроочистки, специально не производят. Он образуется на одной из химических стадий переработки нефти. Напишите уравнение одной из реакций получения водорода на нефтеперерабатывающем заводе (для записи органических веществ используйте структурные формулы).

Уравнение реакции:

4. При гидроочистке сера превращается в сероводород, предельно допустимая концентрация которого в городской атмосфере – 0.008 мг/м^3 . Сколько молекул H_2S содержится в миллиарде молекул воздуха при такой концентрации ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм)? Округлите результат до ближайшего целого числа.

Расчет:

$N(\text{H}_2\text{S}) =$

5. Для выделения сероводорода из газовой смеси после гидроочистки смесь пропускают через раствор моноэтаноламина (2-аминоэтанола), в котором углеводороды нерастворимы. Что происходит с сероводородом в этом растворе? Напишите уравнение реакции.

Уравнение реакции:

Для того, чтобы сероводород не выделялся в атмосферу, его перерабатывают в элементарную серу в процессе Клауса, состоящем из двух стадий. Сначала треть сероводорода сжигают в потоке воздуха при высокой температуре ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$), а затем образующиеся газы смешивают с оставшимся сероводородом в присутствии катализатора при $250 \text{ }^\circ\text{C}$. В результате достигается степень конверсии сероводорода больше 99% и выбросы в атмосферу не превышают ПДК.

6. а) Напишите уравнения обеих реакций и суммарное уравнение процесса Клауса. В уравнениях укажите агрегатные состояния веществ.
б) Рассчитайте энтальпию суммарной реакции, считая, что она не зависит от температуры.

а) Уравнения реакций:

Суммарное уравнение:

б) Расчет

$$\Delta H = \text{_____} \text{ кДж/моль}$$

7. а) Вторая стадия процесса Клауса – обратимая. Рассчитайте константу равновесия K_p при 250 °С.
б) Считая, что исходная смесь – стехиометрическая, определите, при каком начальном давлении сероводорода его степень превращения во второй стадии достигнет 99%. В расчетах примите, что энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры, а реакция происходит при постоянном объеме и температуре 250 °С.

а) Расчет

$$K_p = \text{_____}$$

б) Расчет

$$p_0(\text{H}_2\text{S}) = \text{_____}$$

Справочные данные. $T_{\text{пл.}}(\text{S}) = 113 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}}(\text{S}) = 445 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вещество	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	$\text{S}_{(\text{ж})}$	$\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	-21	2	-297	-242
S°_{298} , Дж/(моль·К)	206	37	248	189

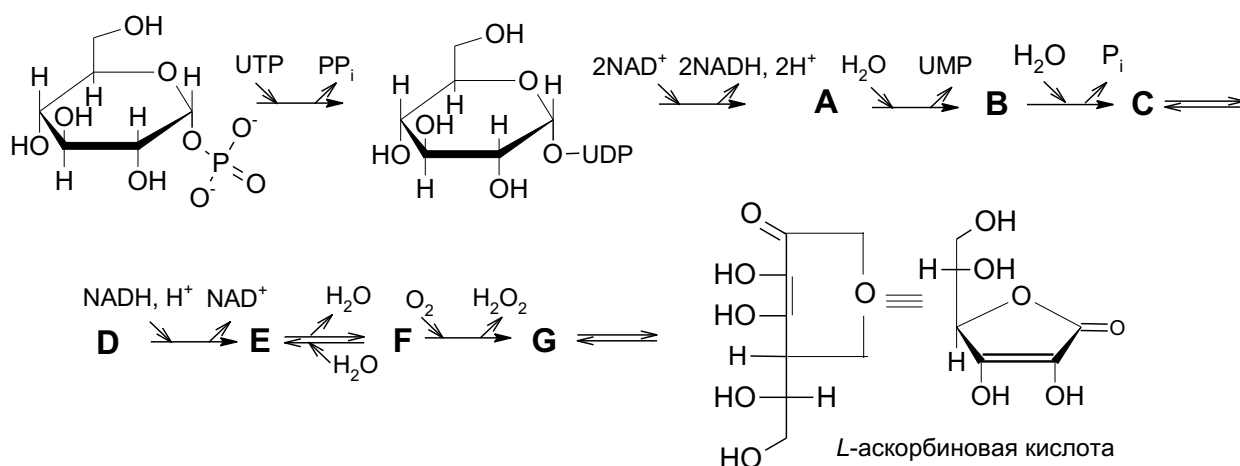
Задача 4. Синтез витамина С
(12 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	14	4	2	16	8	6	50
Результат							

Проблема правильного питания особенно актуальна в современных мегаполисах, ведь зачастую их обитатели употребляют в пищу глубоко переработанные продукты и полуфабрикаты, в которых отсутствуют ключевые питательные вещества. Одним из таковых является витамин С, или *L*-аскорбиновая кислота (формула приведена в конце первой цепочки реакций). Человек не способен вырабатывать это соединение самостоятельно и должен получать его с пищей. В данной задаче мы рассмотрим различные пути синтеза *L*-аскорбиновой кислоты.

Биосинтез витамина С начинается в большинстве путей с *D*-глюкозы или ее монофосфорилированных производных. При этом одним из ключевых этапов является переход от *D*- к *L*-ряду, который может реализовываться разными способами.

Важный путь биосинтеза витамина С, реализующийся у большинства животных и растений, представлен на схеме ниже (UMP, UDP и UTP – уридинмоно-, ди- и трифосфат, P_i и PP_i – неорганические фосфат и пиррофосфат, NAD^+ и $NADH$ – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида, соответственно):



- Изобразите проекции Фишера соединений А–С и проекции Хеуорса соединений D–G. Учтите, что все стадии на схеме – уравнения реакций; молекулярные формулы С и D совпадают; F, G и витамин С содержат одинаковое количество атомов кислорода; все стадии, за исключением последней (представляющей собой таутомеризацию), протекают при участии ферментов.



Страна

Код участника

A	B	C	
D	E	F	G

Примечания о проекциях Фишера.

A. Согласно правилам, проекция записывается таким образом, что самая окисленная группа оказывается сверху.

B. Если в результате химического превращения наиболее окисленная группа в продукте реакции оказалась снизу, а все остальные кислородсодержащие группы – гидроксильные, проекцию следует повернуть на 180° в плоскости проекции.

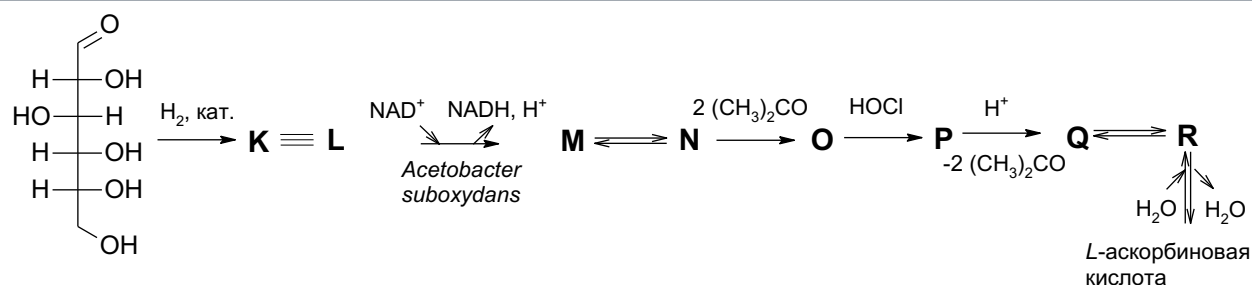
2. Предположим, что вместо *D*-глюкозо-1-фосфата в качестве исходного вещества выступает *D*-глюкозо-6-фосфат (A) или *D*-глюкоза (B). Изобразите продукт(ы), который(е) можно ожидать в результате реакции(й) каждого исходного вещества с NAD^+ , если в системе присутствуют все ферменты, необходимые для протекания соответствующих окислительно-восстановительных реакций.

A)	B)
----	----

3. Какой продукт получался бы на стадии превращения UDP-*D*-глюкозы, если бы в реакцию вступал один, а не два эквивалента NAD^+ ?

--

В промышленности витамин С получают по методу Рейхштейна-Грюсснера (схема ниже), при этом переход между *D*- и *L*-рядами осуществляется на одной из начальных стадий. В качестве исходного вещества используют *D*-глюкозу, которую каталитически восстанавливают до шестиатомного спирта *D*-глюцита (**K**), который, в силу особенностей структуры, может рассматриваться и как *L*-сорбит (**L**). В результате последующей стадии, катализируемой бактериями *Acetobacter suboxydans*, *L*-сорбит окисляется до *L*-сорбозы (**M**), которая является кетозой. Последующие химические превращения приводят в итоге к *L*-аскорбиновой кислоте.



4. Изобразите проекции Фишера соединений **K–M**, **Q**, **R** и проекции Хеурса соединений **N**, **O**, **P**.

K	L	M	N
O	P	Q	R

Описанный выше синтез является дорогостоящим, поэтому исследователи не прекращают попыток создать более эффективный биотехнологический процесс, ведущий к *L*-аскорбиновой кислоте. Так, было установлено, что ключевым интермедиатом на пути к витамину С в случае использования бактерий *Ketogulonicigenium vulgare* является *L*-сорбозон – производное *L*-сорбозы, содержащее две карбонильные-группы (в 1-ом и 2-ом положениях).

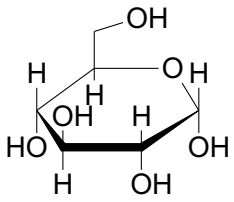
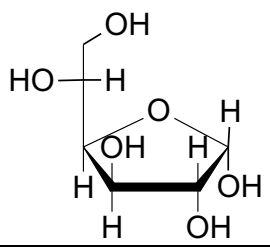
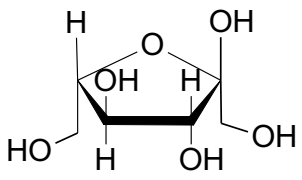
5. Изобразите все возможные пиранозные и фуранозные формы *L*-сорбозона. Указание: проекции Хеурса пиранозной и фуранозной форм *D*-глюкозы приведены в конце данной задачи.

Пиранозная(ые) форма(ы)	Фуранозная(ые) форма(ы)
-------------------------	-------------------------

6. Предложите путь синтеза *L*-аскорбиновой кислоты из *L*-сорбозона, если известно, что промежуточным продуктом по этому пути является одна из форм *L*-сорбозона, приведенных в ответе на вопрос 5, а ее превращение в конечный продукт протекает в две стадии, первая из которых ферментативная, а вторая – самопроизвольная.

Примечание. Если Вам не удалось установить формулу *L*-сорбозы в вопросе 4, для ответа на вопросы 5 и 6 используйте формулу *L*-фруктозы (приведена ниже).

Справочная информация. Проекция Хеуорса циклических форм α -*D*-глюкозы и α -*L*-фруктозы.

α - <i>D</i> -глюкоза		α - <i>L</i> -фруктоза
Пиранозная форма	Фуранозная форма	
		

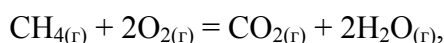
**Задача 5. Пиролиз метана****(12 баллов)**

Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	10	10	10	30
Результат				

Один из способов получения водорода в больших количествах – обратимый пиролиз метана, проходящий по уравнению



Сырье для этого процесса относительно дешево (природный газ), но реакция сильно эндотермична, и для ее протекания с заметной скоростью нужны большие температуры. К счастью, метан также можно использовать как топливо. Его сгорание в кислороде в соответствии с уравнением



приводит к выделению большого количества тепла: изменение энтальпии в ходе реакции равно $\Delta_r H^\circ_{298} = -798$ кДж/моль. Это тепло может быть использовано для превращения метана в водород и кокс.

Примечание: во всей задаче примите, что энтальпии и энтропии всех реакций, а также теплоемкости всех веществ не зависят от температуры.

Вопрос 1: Равновесие и выход в реакции пиролиза метана

1. В изобарных условиях ($p_{\text{общ}} = 2$ бар) 47% метана превращается в водород и углерод при 1000 °С и 61% – при 1100 °С. Каков выход реакции при 1300 °С и том же самом постоянном давлении?

Расчет

Выход = _____ %

Если вам не удалось ответить на этот вопрос, в последующих вопросах считайте выход равным 70%, а стандартную энтальпию образования метана $\Delta_f H^{\circ}_{298} = -90$ кДж/моль.

Вопрос 2: Тепловой баланс

Примем, что пиролиз метана протекает при постоянном давлении 2 бар и постоянной температуре 1300 °С в установке, схема которой приведена ниже.



2. Рассчитайте общие количества метана и кислорода (в молях), необходимые для получения 1 моль водорода. Используйте результаты из Вопроса 1 и примите, что а)



между камерой сгорания и камерой пиролиза устанавливается тепловое равновесие, б) тепло не рассеивается в окружающую среду. Изобарные теплоемкости метана и кислорода равны 36 и 29 Дж/(моль·К), соответственно.

Расчет

$$n(\text{CH}_4) = \text{_____} \text{ моль}$$

$$n(\text{O}_2) = \text{_____} \text{ моль}$$

Если вам не удалось ответить на этот вопрос, в следующем вопросе используйте значения $n(\text{CH}_4) = 1.21$ моль, $n(\text{O}_2) = 1$ моль.

**Вопрос 3: Расходы**

Планирование расходов жизненно важно при организации производств. В предыдущем вопросе мы приняли, что для сжигания метана используют кислород, но что если вместо него использовать воздух? Чистый кислород стоит 1.50\$ за килограмм, а воздух бесплатен. Однако, воздух содержит только 21 мол.% кислорода, поэтому часть тепла, образовавшегося при сгорании, будет затрачена на нагревание инертных компонентов воздуха.

3. Используя те же допущения, что и в Вопросе 2, рассчитайте стоимость 1 кг водорода в двух случаях: а) для сжигания используется чистый кислород, б) для сжигания используют воздух (соотношение CH_4/O_2 – стехиометрическое). Примите, что молярная доля азота в воздухе – 79% (аргоном пренебрегаем), а его изобарная теплоемкость – 29 Дж/(моль·К). Стоимость метана – 0.70\$ за килограмм.

а) Для сжигания используется кислород

Стоимость(H_2) = _____ \$/кг

б) Для сжигания используется воздух



Страна

Код участника

Стоимость(H₂) = _____ \$/кг

Примечание. Термодинамические уравнения.

Соотношение между константой равновесия и термодинамическими функциями:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Изменение энтальпии при изобарном нагревании:

$$\Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$$