

**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2016/2017 уч. г.
11–12 класс**

1. (16%) При помощи водородных связей метановая кислота образует в газовой фазе димер. При давлении 0,145 атм и температуре 298 К в виде димера находится 94,0% вещества. При температуре 318 К константа равновесия (K_p) равна 105. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \cdot \ln K_p$, где $R = 8,314$ Дж/(моль·К)

- Нарисуйте структурную формулу димера. (2)
- Напишите уравнение реакции димеризации, выразите K_p и вычислите её значение при 298 К. (4)
- Рассчитайте изменения энтропии и энтальпии, при допущении, что ΔH и ΔS не зависят от температуры. (4)
- Как влияет повышение i) давления и ii) температуры на равновесие реакции димеризации? (2) **12 6**

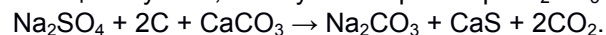
2. 16%) Простое вещество **A** в виде порошка поместили в сосуд с объёмом V_0 , заполненный фтором. В ходе реакции образовался газ **B**, и объём сосуда уменьшился при неизменной температуре и давлении до значения V .

№ эксп.	A (г)	F_2 (моль)	V/V_0
1	2,56	0,90	0,82
2	5,12	0,80	0,60
3	7,68	0,70	0,33
4	10,24	0,60	0,33

Эксперимент повторили несколько раз с различными количествами вещества **A** и F_2 . Полученные результаты приведены в таблице.

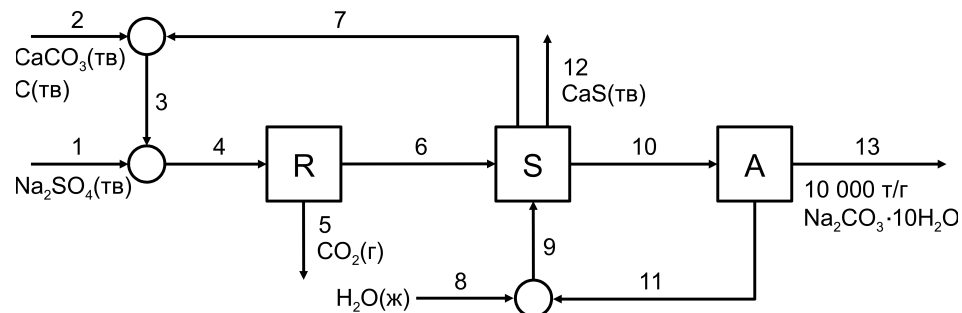
- Определите при помощи расчётов вещества **A** и **B**. (6)
- Напишите уравнение произошедшей реакции. (1)
- Про вещество **A** известно, что каждый атом в его молекуле связан с двумя соседними атомами. Нарисуйте молекулярные структуры веществ **A** и **B**. (2) **9 6**

3. (16%) В XVIII веке процесс Леблана был распространённым способом производства соды. Полученный из хлорида натрия Na_2SO_4 реагирует с карбонатом кальция и углём, и получается раствор Na_2CO_3 :



Находящаяся ниже схема описывает данный процесс. В реакторе (**R**) реагирует 40% входящего карбоната кальция и угля с выделением CO_2 (поток **5**). В сепараторе (**S**) добавляется вода и удаляется CaS (поток **12**), а оставшиеся $CaCO_3$ и C направляются обратно в реактор (поток **7**). Поток **10** состоит на 95% по массе из воды. В испарителе (**A**) удаляется часть воды, которая используется заново (поток **11**). Годовой выход процесса равен 10 000 тонн $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (поток **13**).

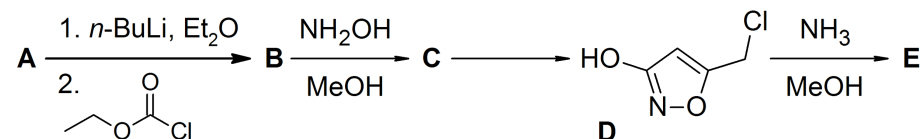
- Рассчитайте, сколько кмоль CaS производится в год (поток **12**). (2)
- Рассчитайте, сколько тонн веществ проходят через поток **6**. (5)
- Рассчитайте, сколько тонн воды в год перерабатывается (поток **11**). (3)



До XX века процесс Леблана использовали для получения из CaS серы. CaS реагирует с углекислым газом и водой, а затем с кислородом с образованием серы.

- Напишите уравнения описанных реакций. (4)
- Среди прочего, в процессе Леблана при обработке хлорида натрия выделяется HCl . Так как в XIX веке начали ограничивать выбрасывание в воздух HCl , то вдобавок к соде начали производить много отбеливающих веществ. HCl реагирует с кислородом и после этого с гидроксидом кальция, в ходе чего получают гипохлорит кальция.
- Напишите уравнения описанных реакций. (4) **18 6**

4. (18%) Мусцимол (**E**) является одним из некоторых ядовитых и галлюциногенных циклических веществ, содержащихся в красном мухоморе. Мусцимол возможно синтезировать из 3-хлоропроп-1-ина (**A**) в соответствии со следующей схемой. На первом реакционном этапе алкин депротонируется. Затем происходит реакция замещения на карбонильном углероде, и получается вещество **B** ($C_6H_7O_2Cl$). Из сложного эфира **B** получают амид **C** ($C_4H_4O_2NCl$), после чего происходит самопроизвольное замыкание цикла и получается вещество **D**. Мусцимол **E** ($C_4H_6O_2N_2$) получают при реакции соединения **D** с аммиаком в метаноле.

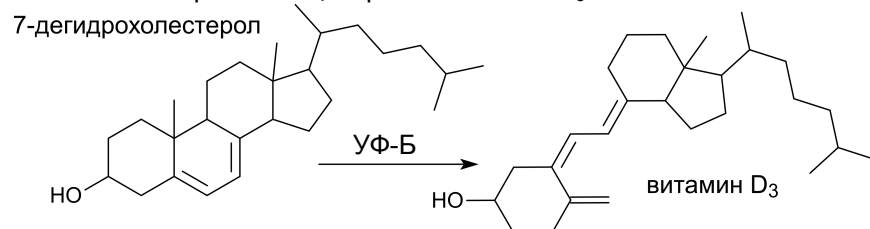


- Нарисуйте механизм реакции замещения при карбонильном атоме углерода в кислой среде на примере CH_3OH и CH_3COCl . (3)
 - Нарисуйте структуры соединений **A–C** и **E**. (4)
- Таутимерами называют изомеры соединений, которые легко переходят друг в друга с перемещением одного атома или функциональной группы.
- Нарисуйте структурную формулу одного таутимера соединения **D**. (1)
- На последнем этапе синтеза образуются в виде побочных продуктов соединения **F** с двумя гидроксильными группами ($M = 211$ г/моль) и в небольшом количестве соединения **G** с тремя гидроксильными группами ($M = 308$ г/моль).

- d) Нарисуйте структурные формулы соединений **F** и **G**. (2)
 e) Назовите один способ уменьшения доли побочных продуктов **F** и **G** в синтезе мусцимола из соединения **D**. (1) **11 6**

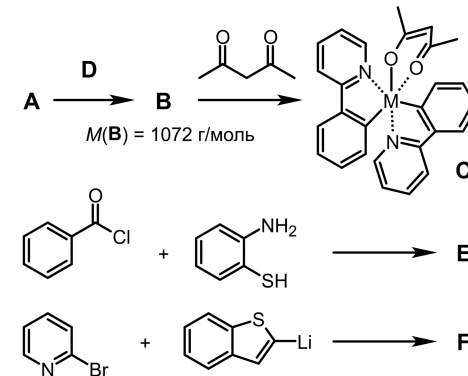
5. (16%) Во многих регионах с ограниченным солнечным освещением рекомендуется есть пищу, богатую витамином D₃. В пищевой промышленности витамин D₃ можно синтезировать из 7-дегидрохолестерина при помощи УФ-Б излучения, исходящего из светодиода. Содержание витамина D₃ в биоматериале (с) зависит от дозы излучения (D) согласно следующему уравнению: $c = a \cdot \ln(D + e^4) - b$, где $a = 0,60$, $b = 2,40$ мкг/см² и $e = 2,71828$, D дано в единицах Дж/м², а интенсивность излучения (E) равняется 10 Дж/(с·м²). Среднее содержание витамина D₃ в пище можно увеличить добавляя биоматериал, обработанный УФ-Б излучением.

- a) Обозначьте хиральные центры в витамине D₃. (2)



- b) Рассчитайте, какую площадь (см²) биоматериала следует облучить, чтобы за 2 минуты синтезировать половину рекомендуемой человеку дневной нормы витамина D₃ (7,5 мкг). (3)
 c) Рассчитайте, кусок какой площади (см²) облучённого биоматериала ($c = 1,88$ мкг/см²) следует добавить к 2,0 кг пищи, чтобы среднее содержание витамина D₃ равнялось бы 3,8 мкг/кг. (2)
 Предположим, что доходы от продажи произведённого витамина D₃ находятся в прямой зависимости от количества синтезированного витамина D₃, а затраты – в прямой зависимости от длительности синтеза. Наибольший доход получается при замедлении синтеза до скорости 5 нг/(с·см²).
 d) Рассчитайте, сколько минут следует облучать биоматериал, чтобы достичь скорости синтеза в 5 нг/(с·см²). (3)
 e) Покажите, что если биоматериал облучать 10 минут, то затраты превысят доход, несмотря на то, что количество синтезированного витамина D₃ будет больше оптимального. (2) **12 6**

6. (18%) OLED является конкурирующей технологией обычным LCD экранам. Цвет излучаемого света в случае OLED технологии зависит от фосфоресцирующего металла и связанных с ним лигандов. Одним из многообещающих металлов для применения в OLED является металл **M**. Тёмно-зелёный галогенид **A** содержит 64,4% металла **M** по массе. Вещество **A** реагирует с 2-фенилпиридином (**D**) с образованием многоядерного комплексного соединения **B** ($M = 1072$ г/моль), в котором два ядра соединены двумя лигандами, т.е. мостиковыми связями. При обработке комплексного соединения **B** ацетилацетоном получается соединение **C**, дающее *зелёный* цвет. Все описанные реакции протекают без изменений степеней окисления металла **M**. Координационное число металла **M** в соединениях **B** и **C** равно шести. Между металлом **M** и бензольным кольцом находится ковалентная связь.



- a) Сколько изомеров имеется у комплексного соединения **C**? (1)
 b) Определите при помощи расчётов металл **M**. (3)
 c) Нарисуйте структурную формулу одного из изомеров **B**. (2)
 Для того, чтобы изменить цвет OLED-а, надо всего лишь поменять органический лиганд, связанный с металлом. В реакции соединения **A** с веществом **E** получается димерный комплекс **G** ($M = 1296$ г/моль), из которого в реакции с ацетилацетоном получается соединение **I**, дающее *жёлтый* цвет. При реакции **A** с **F** получается димерный комплекс **H** ($M = 1296$ г/моль), из которого в реакции с ацетилацетоном получается соединение **J**, дающее *красный* цвет. Соединения **E** и **F** содержат по три цикла каждый.
 d) Нарисуйте структурные формулы соединений **E** и **F**, а также структурные формулы одного из изомеров **I** и **J**. (8) **14 6**