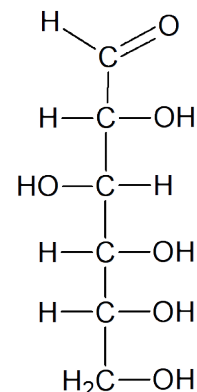


Открытое соревнование по химии
Старшая группа (11 и 12 класс)

Кохтла-Ярве, Курессааре, Нарва, Пярну, Таллинн и Тарту
6 октября 2018

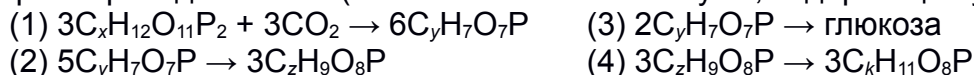
1. (12 б) При фотосинтезе солнечная энергия превращается в энергию химических связей. Благодаря этому растения могут синтезировать сахара. В упрощённом виде фотосинтез можно описать уравнением синтеза D-глюкозы (на рисунке в проекции Фишера): $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.



Галактоза, как и глюкоза, является альдозой, но отличается оптической изомерией четвёртого углерода. Фруктоза – это кетоза, в которой все хиральные атомы углерода в той же конфигурации, как и у глюкозы. Д-рибоза является альдозой с пятью атомами углерода, из которых у всех хиральные атомы одинаковая оптической конфигурации. В дезоксирибозе гидроксильная группа второго атома углерода замещена водородом.

а) Нарисуйте проекции Фишера D-изомеров фруктозы, рибозы, галактозы и дезоксирибозы. (4)

Растения синтезируют глюкозу поэтапно согласно циклу Кальвина, упрощённая схема которого приведена ниже (показаны только молекулы, содержащие углерод).



б) Определите коэффициенты x , y , z и k . (2)

Длина волны солнечного света 550 нм и $E_{\text{фотон}} = hc/\lambda$, где c – скорость света, h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с) и λ – длина волны излучения. Энергии связей (кДж/моль): **C–C** 346, **C–O** 358, **O–H** 459, **C–H** 413, **H–H** 432, **O=O** 494, **C=C** 602 и **C=O** 799.

с) Рассчитайте количество фотонов, необходимых для синтеза одного моля глюкозы из простых веществ (алмаз, O_2 , H_2). (4)

д) Энтальпии образования CO_2 и H_2O соответственно $-395,5$ и $-285,8$ кДж/моль. Найдите количество фотонов необходимое для синтеза одного моля глюкозы, если эффективность фотосинтеза 3%. (2)

2. (12 б) Дубление – это процесс в кожевенном производстве, при котором кожу обрабатывают различными химическими веществами для улучшения её свойств. Одно из таких реагентов – вещество **A**.

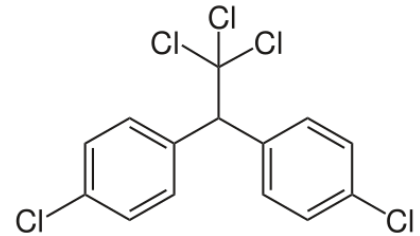
В синтезе вещества **A** используют распространённый амфотерный металл **X**, при реакции которого с водным раствором основания **B** образуется гидроксокомплексами **C** (массовое содержание **X** $\omega_x = 20,13\%$) и выделяется газ с наименьшей молекулярной массой (**Реакция 1**). При добавлении к полученному раствору небольшого количества серной кислоты, образуется нейтральная соль **D** (массовая доля кислорода $\omega_o = 36,72\%$) и белое вещество **E** выпадает в осадок (**Реакция 2**). При дальнейшем добавлении серной кислоты осадок растворяется и образуется растворимая соль **F** (**Реакция 3**). Соединение **F** реагирует с солью **D** образуя аквакомплекс **A** ($\omega_{\text{воды}} = 45,57\%$) (**Реакция 4**).

а) Определите с помощью расчётов металл **X** напишите формулу и название вещества **C**. (2)

б) Напишите формулы и названия веществ **A**, **B** и **D–F**. (6)

с) Напишите уравнения реакций **1–4**. (4)

3. (8 б) ДДТ (см. рисунок) – это пестицид, который раньше широко применяли в сельском хозяйстве, но запретили при обнаружении побочных эффектов. Производят ДДТ в три этапа: синтез хлоробензола (PhCl), синтез хлорала и реакция между хлоралем и PhCl, в качестве основного продукта которой образуется ДДТ. Хлораль ($M = 147,38$ г/моль) получают хлорированием этанола.



- Рассчитайте брутто-формулу хлорала, приведите его структурную формулу и систематическое название. (4)
- Напишите уравнение реакции хлорирования этанола. (1)
В синтезе хлоробензола этин пропускают над поверхностью горячего железа, и полученный ароматный углеводород затем хлорируют при помощи катализатора.
- Напишите уравнения описанных реакций получения хлоробензола. (2)
- Напишите катализатор, используемый для хлорирования. Почему он необходим для этого соединения? (1)

4. (12 б) Коррозия стали – это окислительно-восстановительный процесс, происходящий на поверхности влажного металла. Ржавчину можно описать формулой $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, а процесс её образования происходит в два этапа:

- Окисление железа растворённым в воде кислородом, соответствующее Гальваническому элементу $Fe(тв) | Fe^{2+}(р-р), H_3O^+(р-р), O_2(р-р) | Fe(тв)$;
- Окисление Fe^{2+} в растворе под действием растворённого кислорода и выпадение ржавчины в осадок.

- Для второго этапа напишите уравнение происходящей реакции. (2)
- Для первого этапа напишите уравнения анодной и катодной полуреакций, а также напишите суммарное уравнение реакции с указанием агрегатных состояний веществ. (3)

Для реакций окисления и восстановления первого этапа стандартные потенциалы восстановления равны $E^\circ_{ox} = -0,44$ V и $E^\circ_{red} = 1,23$ V, соответственно. Растворимость кислорода при температуре 25 °С и нормальном давлении 8 мг/дм³. Также известно, что $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{ячейка}$, $E_{ячейка} = E^\circ_{ячейка} - RT/(nF) \cdot \ln(Q)$, где Q – это т. н. коэффициент реакции, и $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln(K)$.

- Рассчитайте значение константы равновесия (K) первого этапа. (3)
- Рассчитайте потенциал реакции ($E_{ячейка}$), если $[Fe^{2+}] = 5$ ммоль/дм³ и pH = 7, а $Q = [Fe^{2+}]^2 / ([H_3O^+]^4 \cdot [O_2])$.
Протекает ли данная реакция самопроизвольно? (4)

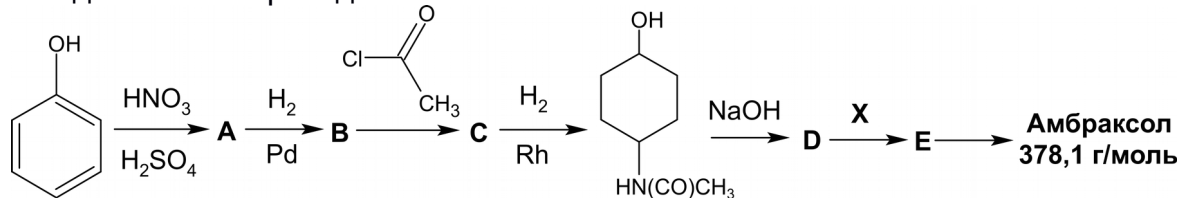
5. (7 б) Содержание металлов в сплавах можно определить с помощью титрования с ЭДТА. ЭДТА реагирует с ионами металлов в соотношении 1:1. Способность ЭДТА образовывать комплексы с металлами зависит от иона металла и кислотности среды. Различная стабильность комплексов даёт возможность при понижении pH титровать только ионы, которые образуют с ЭДТА более стабильные комплексы. В лаборатории провели анализ 2,15 г сплава, который содержит магний, алюминий и железо. Пробу растворили в серной кислоте, перенесли в 100,00 мл мерную колбу и добавили воды до метки. pH полученного раствора был 2,0. Затем, 2,00 мл раствора пробы отпипетировали в **колбу А** и для титрования понадобилось 10,02 мл 0,01000 М раствора ЭДТА. Во втором титровании определили концентрации ионов двух элементов. Для этого 1,00 мл раствора пробы отпипетировали в **колбу В**. Затем туда добавили раствор NaOH и буферный раствор, после чего pH раствора составил 4,5. В **колбу В** добавили 55,00 мл того же раствора ЭДТА. Для титрования избытка ЭДТА понадобилось 5,09 мл 0,005000 М раствора $Zn(NO_3)_2$. Затем провели ещё и третье титрование. Для этого 1,00 мл изначального раствора пробы отпипетировали в **колбу С**, а затем для получения щелочной среды добавили раствор гидрата аммиака. В **колбе С** образовался осадок, который отделили от раствора. Для титрования

раствора, оставшегося в колбе С, понадобилось 18,10 мл раствора ЭДТА.

Стабильность комплексов между ионами металла и ЭДТА уменьшается в ряду $Fe^{3+} > Al^{3+} \gg Mg^{2+}$.

- Ионы каких металлов определяли в первом, втором и третьем титрованиях? (2)
- Рассчитайте число молей анализируемых металлов в молях в 2,15 граммах сплава. (4)
- Содержались ли в сплаве другие примеси? Подтвердите расчётами. (1)

6. (11 б) Амброксол ($M = 378,1$ г/моль) является распространенным действующим средством в лекарствах от кашля. Амброксол можно получить из фенола в семь стадий (см. схему). При добавлении реагента X (2-амино-3,5-дибромобензальдегид) к соединению D, образуется вещество E, содержащее имино-группу ($-C=N-$). На последнем этапе проводят восстановление.



- Нарисуйте структурные формулы амброксола, соединений A–E и X. (7)
- Приведите формулы двух реагентов, которые можно использовать для восстановления соединения E. (1)
- Напишите механизм реакции получения вещества E из вещества D. (3)

7. (12 б) Фосген ($COCl_2$) использовался в первую мировую войну в качестве боевого газа, приводящего к удушью. Для получения фосгена существует несколько методов.

- Закончите следующие реакции: i) $NOCl + CO$, ii) $AgCl + CO$ и iii) $PtCl_2 + CO$ (3)
- Приведите структуру Льюиса для фосгена. (1)

В промышленности фосген получают по реакции $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$.

По Боденштейну, эта реакция состоит из следующих элементарных этапов:

- | | | | |
|--|-------|--|-------|
| 1) $Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl\cdot$ | K_1 | 4) $Cl\cdot + COCl\cdot \rightarrow COCl_2$ | k_4 |
| 2) $Cl\cdot + CO \rightarrow COCl\cdot$ | k_2 | 5) $Cl\cdot + COCl\cdot \rightarrow CO + Cl_2$ | k_5 |
| 3) $Cl_2 + COCl\cdot \rightarrow COCl_2 + Cl\cdot$ | k_3 | | |

Для реакции $A + B \rightarrow C$ скорость образования продукта ($d[C]/dt$) можно выразить как $d[C]/dt = k[A][B]$, где k – это константа скорости реакции, а в квадратных скобках – концентрации соответствующих веществ. Метод стационарных концентраций предполагает, что скорости образования и потребления промежуточных продуктов равны ($d[VP]/dt = 0$, где $[VP]$ это концентрация промежуточного продукта). K_1 – это константа равновесия первого этапа, k_2, k_3, k_4, k_5 – это константы скорости прямой реакции последующих этапов.

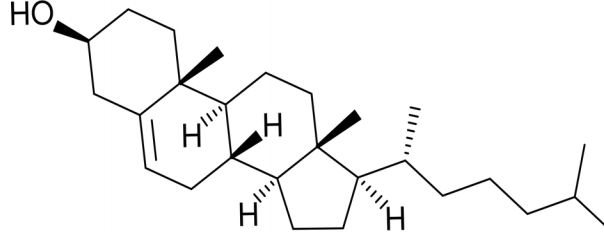
- Определите промежуточные продукты и выразите их концентрации, используя выражения для скоростей образования продуктов элементарных этапов и метод стационарных концентраций. (4)

Подсказка: для одного из промежуточных продуктов концентрацию можно определить из константы равновесия реакции. (4)

- Скорость образования фосгена зависит только от третьего и четвертого элементарных этапов. Выведите уравнение скорости образования фосгена и подставьте в него концентрации промежуточных продуктов, выраженные через концентрации веществ, используемых в промышленности. (3)
- Используя полученное уравнение определите порядок реакции образования фосгена в отношении CO. (1)

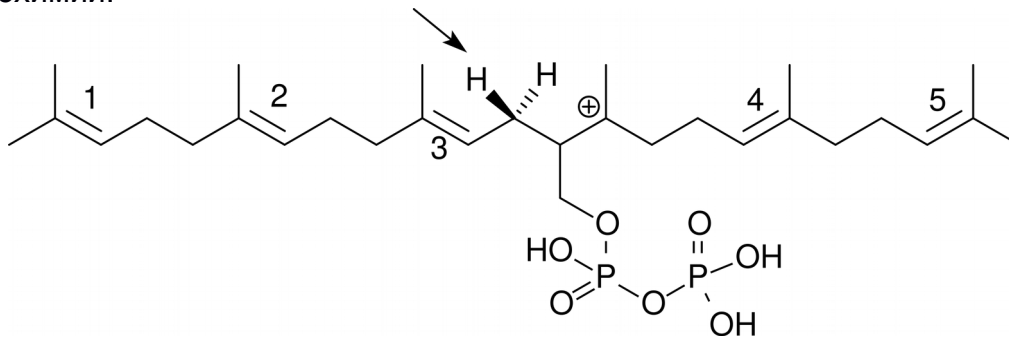
8. (8 б) Холестерин – это органическое вещество, содержащееся в мембранах животных клеток. Углерод является хиральным центром, если он связан с четырьмя разными заместителями.

a) Отметьте хиральные центры в холестерине и определите в какой конфигурации (*R* или *S*) они находятся. (3)



В ходе биосинтеза холестерина в цитоплазматической сетке от молекулы, показанной на рисунке отщепляют водород, отмеченный стрелкой.

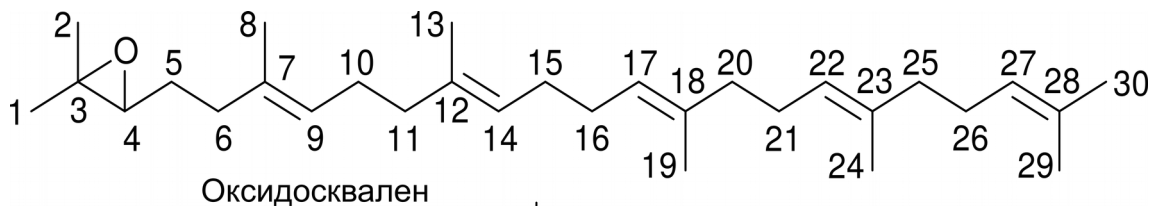
b) Для каждой двойной связи определите её конфигурацию (*E* или *Z*) или отсутствие стереохимии. (2)



c) Нарисуйте конечный продукт реакции. (1)

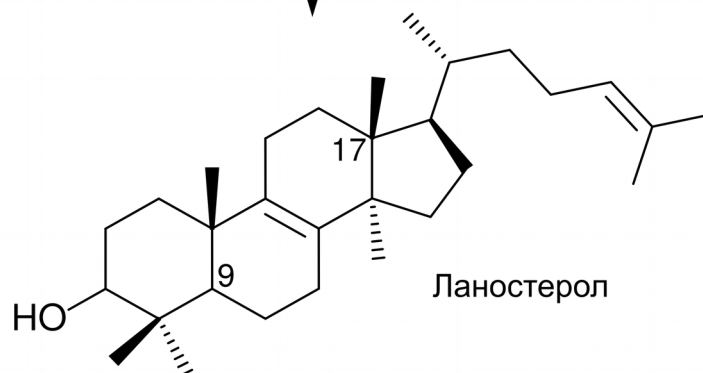
Важный этап в биосинтезе холестерина – это циклизация оксидосквалена в протостероид под действием оксидоскваленциклазы. На рисунке пронумерованы атомы углерода.

d) Напишите номера атомов углерода, между которыми образуются связи. (2)



Оксидосквален

Оксидоскваленциклаза



Ланостерол