

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической технологии
«Потомки Менделеева» 2023/24 учебный год**

**Комплект заданий теоретического тура
11-й класс**

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>

email: ammoniy.olimpiada@mail.ru

тел.: +7(843)233-72-12

Теоретический тур. 11 класс

Задача 11-1

Вещество **X**, имеющее структурный тип пирита, можно получить высокотемпературным спеканием порошком простых веществ – металла **A** и неметалла **B**. 1.000 г **X** при обжиге в кислороде образует смесь оксидов **A₁** и **B₁** общей массой 1.269 г (*р-ция 1*). При сплавлении такой же массы **X** с смесью хлората и гидроксида калия образуется смесь соединений **A₂** и **B₂** (*р-ция 2*), которые представляют собой соли одинакового стехиометрического, но различного качественного состава.

Раствор **A₂** можно использовать для получения летучего неустойчивого вещества **A₃** путем пропускания хлора и аккуратной отгонки паров **A₃** (*р-ция 3*). **A₃** при небольшом нагревании легко превращается в **A₁**; этот процесс сопровождается взрывом (*р-ция 4*). При взаимодействии с холодным раствором щелочи **A₃** образует окрашенный раствор вещества **A₄** (*р-ция 5*), постепенно превращающийся в **A₂** с выделением кислорода из раствора (*р-ция 6*). Молекулы **A₃** и анионы соединений **A₂** и **A₄** имеют одинаковую форму и состав, но различный заряд.

A₃ различным образом реагирует с соляной кислотой в зависимости от условий. Выпаривание раствора **A₃** в соляной кислоте даёт кристаллогидрат **A₅** (*р-ция 7*), причем при 100% выходе каждой из стадий теоретический выход **A₅** из исходного количества **X** составляет 0.734 г. Взаимодействие же **A₃** с концентрированной соляной кислотой в присутствии избытка **KCl** приводит к образованию твердого моногидрата состава **A₆**, содержащего 0.27% **H**, 47.45% **Cl** по массе (*р-ция 8*). Степень окисления **A** в **A₆** такая же, как в **A₁**, а в **A₅** – на 1 меньше. При этом **A₅** парамагнитно, а **A₆** – диамагнитно, что довольно неожиданно для соединения **A** в такой степени окисления.

B₂ при растворении в воде превращается в кислую соль **B₃** (*р-ция 9*), содержащую двухзарядный анион, в котором нет двойных и тройных связей. **B₃** при закислении азотной кислотой образует кислоту **B₄** (*р-ция 10*), при нормальных условиях представляющую собой твердое вещество. Раствор, содержащий **MnCl₂** и **B₄**, при взаимодействии с гипохлоритом калия (**KClO**) образует соединение **B₅** (*р-ция 11*), содержащее два типа кислых анионов кислоты **B₄** и имеющее массовый состав: 22.16% **K**, 5.19% **Mn**, 36.17% **B**, 1.71% **H**, 34.77% **O**.

1. Определите неизвестные вещества. Известно, что вещества **A₁ – A₆** содержат **A**, а **B₁ – B₅** – содержат **B**. Приведите кратко ваши расчеты. Итоговый ответ оформите в виде таблицы.

X	A₁	A₂	A₃	A₄	A₅	A₆	B₁	B₂	B₃	B₄	B₅

2. Запишите уравнения *реакций 1 – 11*.

3. Изобразите структурную формулу аниона, входящего в состав **A₆**. Определите электронную конфигурацию валентных электронов **A** в составе **A₆**. Коротко объясните причину диамагнетизма **A₆**.

4. Изобразите структурную формулу молекулы **B₄**. Какую форму она имеет?

5. Как вы думаете, какую окраску имеет соединение **B₅**?

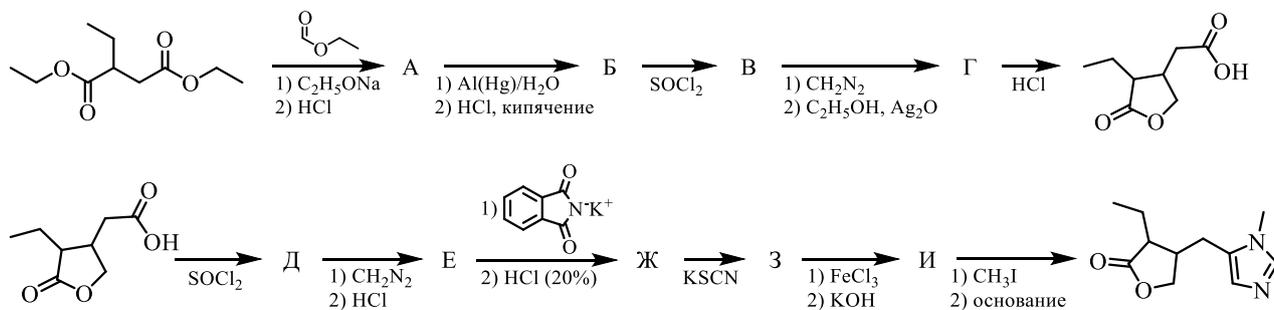
Задача 11-3

*И открылись глаза у них
обоих, и узнали они, что наги, и
сшили смоковые листья, и
сделали себе опоясания. (Быт 3:7)*

Алкалоиды – это группа органических веществ природного происхождения, обладающих выраженной физиологической активностью. Алкалоиды способны накапливаться в различных органах растения, локализуясь в клетках в различных формах. Содержание активных веществ в растениях обычно крайне мало и обычно составляет сотые и десятые доли процента. Зачастую растение имеет в своем химическом составе не один, а несколько видов алкалоидов, расположенных в разных его частях. Многие алкалоиды в малых дозах оказывают лечебное действие, а в больших — ядовиты. Алкалоиды различны по своему физиологическому действию: одни из них угнетают или возбуждают нервную систему, другие парализуют нервные окончания, расширяют или сужают сосуды, третьи обладают обезболивающим действием и т. д.

Алкалоид пилокарпин активно применяется в офтальмологической практике и входит в состав жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов. Растения из рода *Pilocarpus* являются единственными известными источниками пилокарпина. Сумма алкалоидов в растении составляет 0.6-0.9 %, из них 90 % приходится на пилокарпин. Однако данный род растений прорастает только в Южной Америке, а необходимый *Pilocarpus microphyllus* лишь в нескольких штатах на севере Бразилии, что затрудняет массовое производство препарата. Кроме того, выделение и очистка как от других алкалоидов, так и энантиоселективное разделение является крайне трудоемким и долгим процессом. Поэтому, в настоящее время, все большее внимание исследователей привлекают методы синтетического получения различных алкалоидов не только для создания на их основе лекарственных препаратов, но и возможность использования их в качестве химических каркасов для дальнейших модификаций.

Так, в 1933 г группой под руководством профессора Преображенского впервые был получен ряд пилокарпиновых алкалоидов, а также сам пилокарпин после длительных, неудачных попыток зарубежных химиков, что полностью освободило страну от необходимости закупки дорогостоящего ценного лекарства.



1. Расшифруйте вещества А – И в схеме превращений если известно, что массовая доля азота в соединении З больше массовой доли азота в соединении Ж на 4.82%.

Еще одной важной отличительной особенностью методики, придуманной Преображенским, было одно из первых использований перегруппировки Арндта-Эйстера при производстве лекарств.

2. Приведите механизм перегруппировки Арндта-Эйстера, используемой в данной схеме превращений (реакция В → Г).

3. Известно, что в медицинской практике практически не используется пилокарпин в чистом виде, а сперва переводят в форму гидрохлорида. Для чего это делают?

Задача 11-4

За вклад в развитие метода метатезиса в органическом синтезе»

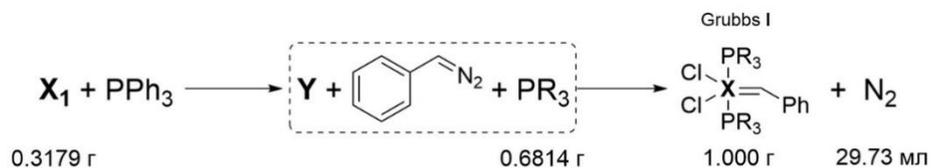
Нобелевский комитет о премии Роберту Граббсу



Роберт Граббс – один из самых известных химиков-органиков за всю историю существования этого раздела химии. Он является лауреатом множества престижных премий в области органической химии. В их числе премия имени Артура Коупа в 2002 году, медаль Бенджамина Франклина в 2000 году, а также Нобелевская премия в 2005 году. Данные награды были вручены ему за открытие реакции метатезиса, которая дала новый толчок к развитию органического синтеза.

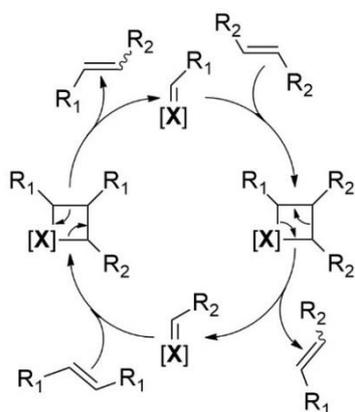
Метатезис (др. греч *μετάθεσις*, перестановка) – процесс обмена фрагментов молекул (внутримолекулярный или межмолекулярный) с изменением углеродного скелета, протекающий под действием катализаторов на основе переходных металлов.

Широко используемая группа катализаторов метатезиса – катализаторы Граббса. За более чем 20 лет исследований было открыто множество модификаций катализатора Граббса первого поколения (Grubbs I). На данный момент он остаётся самым популярным катализатором в данной группе, и для его синтеза на первой стадии используют реакцию кристаллогидрата хлорида элемента X – X₁ – с избытком трифенилфосфина (PPh₃). В результате реакции образуется вещество Y, к которому добавляют фенилдиазометан (PhCHN₂) с триалкилфосфином PR₃. В результате синтеза выделяется 29.73 мл. (с.у.) азота. Ниже приведена схема получения катализатора Граббса I:

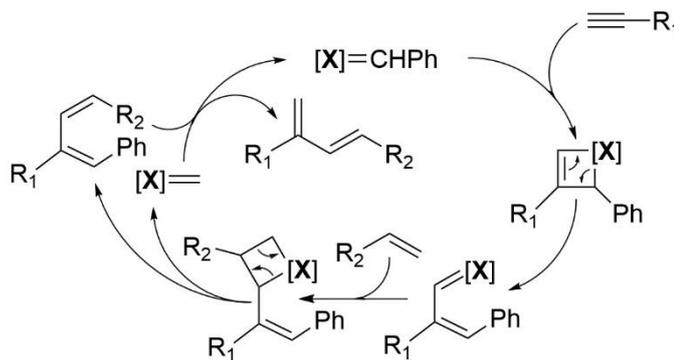


1. Расшифруйте элемент X, соединение X₁, ответ подтвердите расчётом. Изобразите структурную формулу катализатора Grubbs I, если известно, что заместитель R имеет 5 вторичных атомов углерода.

В органическом синтезе чаще всего встречаются две вариации метатезиса: алкеновый и алкен-алкиновый (ениновый). Механизмы их каталитических циклов приведены ниже.

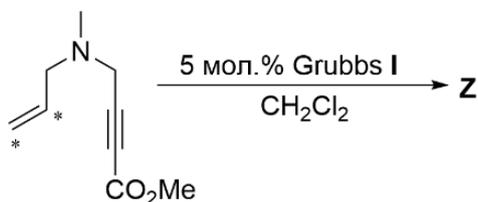


Алкеновый метатезис



Ениновый метатезис

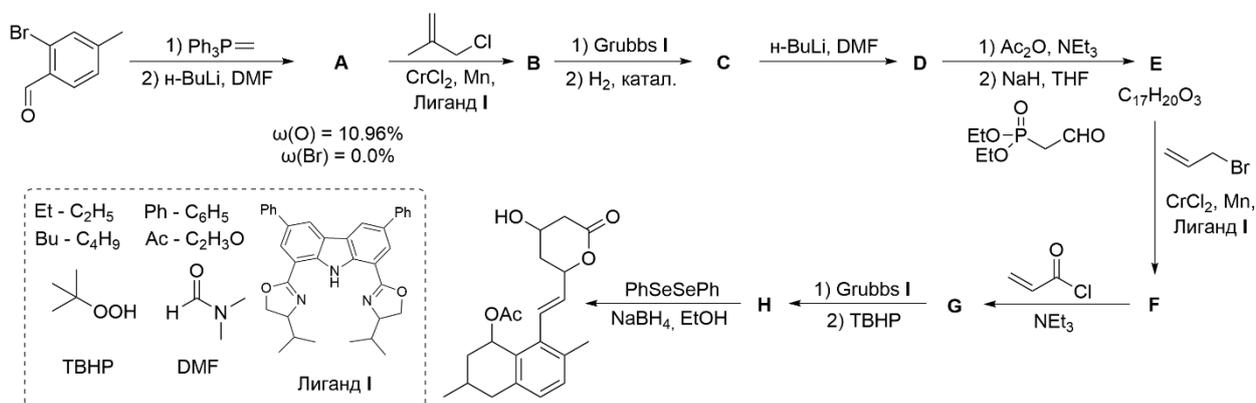
2. Используя выше представленные механизмы, расшифруйте вещество **Z**.



Для изучения механизмов органических реакций в настоящее время химики-органики активно используют меченые атомы углерода-13, которые в литературе и научных статьях помечают звёздочками.

3. Исходя из представленного механизма енинового метатезиса, укажите звёздочками два атома углерода в веществе **Z**, содержащих радиоактивные метки.

В настоящее время химики-органики достаточно часто используют реакции метатезиса, позволяющие расширять углеродный скелет молекулы и создавать новые циклы. Таким образом в 2007 году группе японских учёных, дважды используя реакцию метатезиса, удалось селективно синтезировать специфический ингибитор HMG-CoA редуктазы, который играет центральную роль в выработке холестерина. Благодаря этому свойству лекарства на основе подобных ингибиторов используются для профилактики ишемической болезни сердца и атеросклероза.



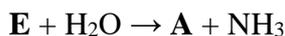
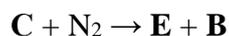
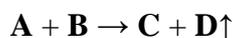
4. Изобразите структурные формулы веществ **A – H**, если известно, что на стадиях **A-B**, **E-F** протекает именная реакция, которая аналогична реакции Гриньяра.

Задача 11-5

Более 100 лет назад два немецких химика открыли способ каталитической конверсии атмосферного азота в аммиак. Эта реакция серьёзно изменила историю человечества, открыв путь к крупнотоннажному производству удобрений и взрывчатых веществ.

1. Назовите фамилии двух химиков, в честь которых назвали реакцию каталитического превращения азота и водорода в аммиак.

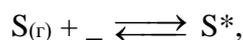
До открытия описанного процесса основным способом связывания атмосферного азота была реакция Франка-Каро, основанная на использовании распространённого минерала **A** и легко доступного простого вещества **B**. Ниже приведены основные стадии этой схемы без коэффициентов:



Дополнительно известно, что **C** разлагается водой с выделением горючего газа **F** несколько легче воздуха.

2. Установите зашифрованные вещества **A-F**.

Реакция синтеза аммиака из азота и водорода выгодна с точки зрения термодинамики, но практически не протекает из-за высокой прочности связи в молекуле азота. Поэтому основным достижением химиков из пункта 1 стало открытие катализаторов этой реакции на основе железа с примесью оксидов различных металлов. В гетерогенно-каталитических процессах реакция облегчается за счёт предварительной адсорбции реагентов на поверхности катализатора. Этот процесс в простейшем случае описывается как реакция:



где **S** – молекула сорбата в газовой фазе, **_** - пустое место на поверхности катализатора, **S*** - молекула сорбата, адсорбированная на поверхности катализатора. Для описания равновесия данного процесса используется константа адсорбции:

$$K = \frac{\theta}{p_s(1-\theta)} \quad (1),$$

где θ – доля поверхности катализатора, занятая молекулами сорбата, p_s – давление сорбата в газовой фазе. После преобразования уравнение 1 даёт известную изотерму адсорбции Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{Kp_s}{1 + Kp_s} \quad (2)$$

3. Используя уравнение Лэнгмюра, определите константу адсорбции, если известно, что при увеличении давления сорбата на 1 бар степень заполнения поверхности изменилась с 0.5 до 0.6.

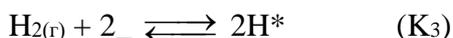
В ходе синтеза аммиака азот и водород сорбируются совместно:



В этом случае водород занимает долю поверхности θ_{H_2} , а азот – долю поверхности θ_{N_2} .

4. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 и на их основе получите выражение для степени заполнения поверхности водородом θ_{H_2} как функции только K_1 , K_2 , p_{H_2} и p_{N_2} .

Помимо совместной адсорбции, необходимо учитывать возможность диссоциативной адсорбции:

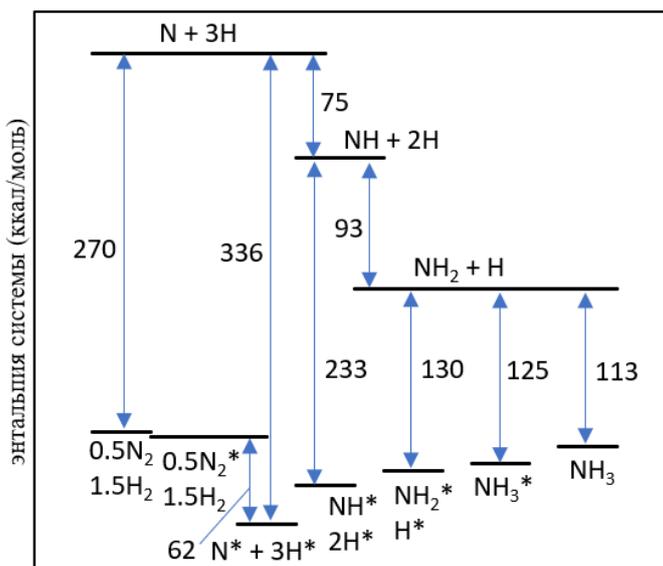


5. Запишите выражение для константы равновесия K_3 и на её основе выразите степень заполнения поверхности атомами водорода θ_{H} как функцию K_3 и p_{H_2} . Адсорбцию азота и молекулярного водорода не учитывайте.

В реальности и молекулярная, и диссоциативная адсорбция часто протекают совместно.

6. Получите выражения для степени заполнения атомарным (θ_{H}) и молекулярным (θ_{H_2}) водородом при совместном протекании процессов, описываемых константами равновесия K_1 и K_3 , как функции только K_1 , K_3 и p_{H_2} . Адсорбцию азота не учитывайте.

На рисунке ниже приведена упрощённая энтальпийная диаграмма синтеза аммиака на поверхности некоторого катализатора:



7. Используя данную диаграмму, установите следующие величины:

- а) Энтальпии недиссоциативной адсорбции азота и аммиака;
- б) Среднюю энергию связи N-H в молекуле аммиака;
- в) Энтальпию реакции синтеза аммиака.

Совершенствование каталитических систем для синтеза аммиака в настоящее время ведётся для снижения температуры синтеза, поскольку это позволяет существенно повысить константу равновесия реакции.

8. Во сколько раз изменится константа равновесия реакции образования аммиака, если температуру синтеза снизить с 500 до 400 °С?

Указание: 1 кал = 4.184 Дж.