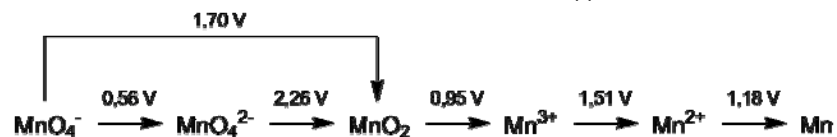


**Республиканская олимпиада по химии 2014/15**  
**11–12 Класс**

1. В живых организмах реакции протекают с помощью энзимов – биологических катализаторов. Уравнение Михаэлиса-Ментен описывает работу простейших энзимов. Энзим *E* катализирует реакцию  $S + E \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$ , где *S* – это субстрат и *P* – продукт.

- a)** Какова максимальная скорость реакции, если  $K_m = 26 \mu\text{M}$ ,  $v = 2 \mu\text{M}/\text{с}$  и  $[S] = 13 \mu\text{M}$ .
- b)** Как нужно изменить концентрацию субстрата *S*, чтобы скорость реакции **i)** удвоилась; **ii)** стала равной половине максимальной скорости? Для расчётов возьмите значения из вопроса **a)**.
- c)** Какова концентрация энзима в данной реакционной смеси, если  $k_{\text{кат}} = 4 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ ?
- d)** Как сделать так, чтобы скорость реакции стала в два раза больше, чем  $v_{\text{max}}$  из пункта **a)**?
- e)** Через какой промежуток времени останется половина субстрата, если  $K_m = 26 \mu\text{M}$ ,  $v_{\text{max}} = 2 \mu\text{M}/\text{с}$  и начальная  $[S] = 10 \text{ mM}$ . **(9)**

2. Диаграмма Латимера, приведенная на следующей схеме иллюстрирует связь между степенями окисления элемента и стандартными потенциалами соответствующих превращений (например  $E^0(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = 1,18 \text{ В}$ ). Чем больше стандартный потенциал справа от соединения, тем более сильным окислителем является это соединение.



- a)** В кислой среде происходит восстановление  $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ . Найдите изменение свободной энергии Гиббса для данного превращения.
- b)** Напишите суммарное уравнение редокс реакции для данного превращения в кислой среде. Каков суммарный стандартный потенциал для данного процесса?
- c)** Какая часть платины окислится под действием раствора, описанного в пункте **b)** (с точки зрения термодинамики), если начальные концентрации соединений марганца  $C_{\text{KMnO}_4} = 0,5 \text{ mM}$  и  $C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ M}$  и  $pH = 2$ .  $E^0_{\text{Pt}/\text{Pt}^{2+}} = 1,18 \text{ В}$ ;  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $F = 96485 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $R = 8,31 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$  **(8)**

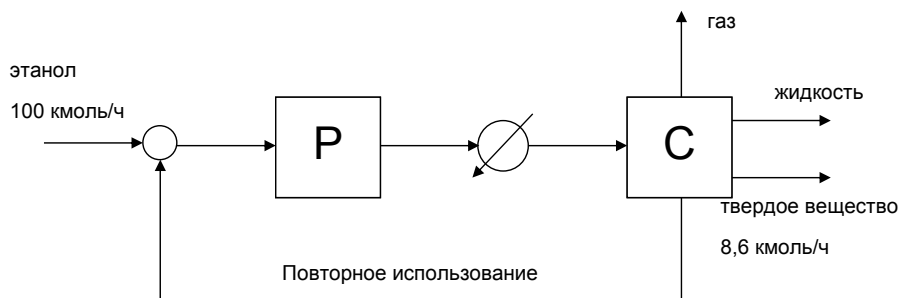
3. Соединения **A** и **B**, с молекулярной массой 88,11 аеа получают с помощью альдольной реакции вещества **C** с самим собой. Вещество **D** имеет такую же брутто формулу как **A** и **B**. Его особенность состоит в том, что оно обладает центральной симметрией, то есть если каждый атом молекулы зеркально отразить через центр инверсии, то полученная молекула совпадет с изначальной. Соединение **D** можно получить из двух молекул вещества **E**. Вещество **E** получают при гидролизе вещества **F**. Вещество **G**, также как и **D** имеет такую же брутто формулу, как **A** и **B**, и обладает центральной симметрией. Вещество **H** является геометрическим изомером вещества **G** и при его интрамолекулярной конденсации образуется 2,5-дигидрофуран **I**. На бумаге, к веществам **D** и **G** можно также добавить вещество **J**, хотя на самом деле оно не обладает центром симметрии.

- a)** Приведите структурные формулы веществ **A** – **J**.
- b)** Объясните, почему вещество **J** не обладает центральной симметрией. **(11)**

4. В середине XX века была открыта новая группа комплексных соединений, впоследствии эти вещества сыграли большую роль в химии комплексных соединений и катализе. Первым представителем данной группы стало соединение железа **X**. Для синтеза этого вещества сначала проводят реакцию циклического углеводорода **A** (массовая доля *H* = 9%) с металлическим натрием, в результате чего получают вещество **B**. При реакции **B** с  $\text{FeCl}_2$  образуется вещество **X**, в котором у атома железа два одинаковых лиганда. Иначе **X** можно получить при реакции  $\text{FeCl}_3$  и **B**. В этом случае в качестве второго продукта реакции образуется органическое вещество, которое формально можно считать димером аниона вещества **B**. Третий способ получения **X** – это реакция между металлическим железом и **A** при высокой температуре. Вещество **X** часто используют в катализе, потому что окисление (например, с помощью  $\text{AgNO}_3$ ) и последующее восстановление проходят очень легко.

- a)** Напишите и уравняйте следующие уравнения реакций: **i)** **A** + **Na** **ii)** **B** +  $\text{FeCl}_2$  **iii)** **B** +  $\text{FeCl}_3$  **iv)**  $\text{Fe}$  + **A** **v)** **X** +  $\text{AgNO}_3$
- b)** Для **X** возможны 2 изомера, в которых различна взаимная ориентация лигандов. Приведите структуры этих изомеров.
- c)** Вещество **A** обычно дистиллируют перед использованием, так как оно существует в виде димера, который легко образуется в результате реакции Дильса-Альдера. Напишите уравнение образования этого димера. **(11)**

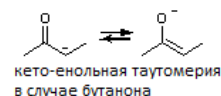
5. В одном химическом цеху производят ацетальдегид. В систему добавляют этанол со скоростью 100 кмоль/ч. Перед тем, как направить в реактор, этот этанол смешивают с потоком повторного использования, поступающим из сепаратора (смесь этанола и ацетальдегида). В реакторе протекают две реакции: основная реакция (**реакция 1**) образования ацетальдегида при дегидрогенировании этанола и нежелательная побочная реакция (**реакция 2**) – разложение этанола с образованием этилена и воды. Отношение скоростей реакций 10:1. Также известно, что в реакцию разом вступает 25% этанола, находящегося в реакторе. Смесь, поступающую из реактора, охлаждают до температуры  $-10^{\circ}\text{C}$  и направляют в сепаратор, который разделяет смесь на компоненты. Из сепаратора выходит 4 потока: газ (смесь двух газов), жидкость (смесь ацетальдегида и этанола), твердое вещество и поток повторного использования, который направляют обратно в реактор. Известно, что скорость потока твердого вещества 8,6 кмоль/ч.



- Напишите уравнения происходящих реакций.
- Найдите, с какой скоростью протекают **реакция 1** и **реакция 2** (кмоль/ч).
- Найдите содержание ацетальдегида (в молярных %) в потоке жидкости, выходящем из сепаратора.
- Найдите содержание этанола в потоке, который повторно поступает в реактор (кмоль/ч)?
- Энергия горения этилена 49,6 МДж/кг. С какой мощностью можно отапливать цех, при сжигании полученного этилена (кВт)? **(11)**

6. При обработке вещества **A** ( $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) основанием ( $\text{NaOEt}$ ) в присутствии 3-бутен-2-она образуется вещество **H** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ). Рассмотрим механизм образования вещества **H**. **A** – это симметричный циклический дикетон, у которого единственная метильная группа находится у атома

углерода между двумя кетонными группами. При депротонировании **A** образуется интермедиат **B**, он нуклеофильный и присоединяется к 3-бутен-2-ону. Присоединение происходит по самому удаленному от кетонной группы углероду и в результате этого образуется интермедиат **C**. При протонировании **C** образуется вещество **D** (не стабильно в присутствии основания). При депротонировании **D** образуется интермедиат **E**, который отличается от **C** только положением анионного центра. Для **E** возможна кето-енольная таутомерия и поэтому оно существует в равновесии с веществом **F**. **F** в свою очередь является нуклеофилом и участвует во внутримолекулярной реакции с электрофилом, в результате чего образуется еще один шестичленный цикл и при протонировании полученного интермедиата **G** образуется продукт **H** – бициклический гидроксидикетон.



- Интермедиаты **B**, **C**, **E-G** анионные и существуют в виде ионных пар, однако в этой задаче не требуется указывать катион в структурах этих веществ. Приведите описанный в задаче механизм образования вещества **H** из **A**, указав структуры всех интермедиатов **B-G**.
- Нужно ли для реакции 2 эквивалента  $\text{NaOEt}$  или это вещество является катализатором? **(10)**