

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2006/2007 уч.г.

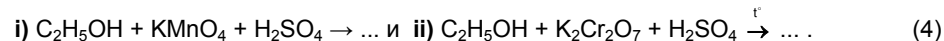
9 класс

1. Окисление этанола. В промышленности важную роль играют этанол C_2H_5OH , этаналь CH_3CHO и этановая кислота CH_3COOH . Этанол образуется при брожении глюкозы $C_6H_{12}O_6$ (I). В организме этанол окисляется в ядовитый этаналь (II). Под действием воздуха вино превращается в уксус (III). В лаборатории данные реакции можно провести с помощью разных окислителей: этанол превращается под действием подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия в этановую кислоту, а под действием дихромата калия при нагревании испаряется этаналь. Продуктами этих реакций являются также сульфаты соответствующих металлов (степень окисления Mn (ст.ок.) равна II и ст.ок. Cr = III) и вода.

a) i) Напишите плоскостные структурные формулы этанола, этанала и этановой кислоты и укажите ст.ок. каждого атома. **ii)** Рассчитайте среднюю ст.ок. углерода в перечисленных соединениях и в глюкозе. (6,5)

b) Напишите уравнения реакций окисления (I-III), протекающих в природе (расставьте коэффициенты; продуктами могут быть также и CO_2 или вода). (3)

c) Напишите до конца и уравняйте уравнения реакций в лабораторных условиях:



d) Что является более сильным окислителем: $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$? (0,5) **14 б**

2. Анализ карбонатной навески. Проба состоит из карбоната натрия, гидрокарбоната натрия и нереагирующих примесей. 0,5000 г пробы полностью растворили в 250,0 см³ воды. От полученного раствора отобрали по 25,00 см³ в два химических стакана. В первый стакан прибавили 50,00 см³ 0,01255 М (моль/дм³) раствора соляной кислоты и прокипятили. Избыток соляной кислоты оттитровали 2,34 см³ 0,01063 М раствора гидроксида натрия. Ко второму исследуемому раствору прибавили хлорид бария до прекращения выделения осадка и затем 25,00 см³ раствора гидроксида натрия (0,01063 М). На титрование избытка щелочи израсходовалось 7,63 см³ 0,01255 М раствора соляной кислоты.

a) Напишите пять уравнений реакций, протекающих в процессе анализа пробы. (5)

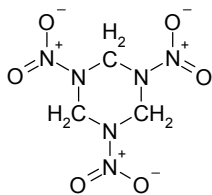
b) Рассчитайте процентное содержание карбоната натрия и гидрокарбоната натрия в пробе. (7) **12 б**

3. Взрывчатые вещества. Гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (известный как RDX), относящийся к N-нитроаминам - одна из самых мощных взрывчаток.

a) Напишите брутто-формулу RDX и рассчитайте молярную массу (2)

b) Напишите уравнение реакции разложения (взрыва) RDX, если известно, что продуктами являются угарный газ, пары воды и азот. (2)

c) Рассчитайте, во сколько раз объем газов (1 атм и 2600 К), образовавшихся при взрыве 1 моль RDX, больше объема взятого RDX (1,8 г/см³). Предположите, что действует уравнение состояния идеального газа. $R = 0,082 \text{ атм} \cdot \text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{К})$ (4)



8 б

4. Консерванты в соках. Бензойная кислота - органическая кислота, используемая в качестве консерванта. Ее максимальное разрешенное содержание в соках равно 200,0 мг/дм³.

a) Рассчитайте разрешенное процентное содержание бензойной кислоты в соке, если плотность сока равна 1,08 г/см³. (2,5)

b) В скольких кубических метрах сока разрешено растворить 100 г бензойной кислоты? (1,5)
c) 0,500 литров сока с максимально разрешенным содержанием бензойной кислоты прокипятили, пока масса сока не уменьшилась на 3,00% (бензойная кислота не испаряется). Чему равно процентное содержание бензойной кислоты в полученном соке? (2)

d) Сколько граммов 0,05 % раствора нужно прибавить к 900 г 0,01 % раствора для приготовления 0,03 % раствора? (2) **8 б**

5. Серебристо-белый металл. В результате термического разложения бинарного соединения **A** получили жидкий при комнатной температуре серебристо-белый металл **B** (13,5 г/см³) и простое вещество **C**, которое одним из первых выделил в 1774 г. Джозеф Пристли. Он назвал это вещество „дефлогистированным воздухом“. В избытке концентрированной азотной кислоты металл **B** образует соль **D** (ст.ок. металла=II), кроме того образуются известный растворитель **E** и газ **F**, в котором ст.ок. азота по сравнению с исходным веществом изменилась на единицу. Аналогично происходит реакция и с концентрированной кислотой **G**, образующейся при реакции четырехатомной жидкости **H** с водой. В реакции металла **B** с конц. кислотой **G** образуется ядовитый газ **I**, который обычно проявляет себя как восстановитель, однако при взаимодействии с сероводородом проявляются его окислительные свойства.

a) Напишите формулы и названия веществ **A-I**. (4,5)

b) Напишите уравнения реакций: **i) A** \xrightarrow{t} **B + C**, **ii) B + HNO₃ (конц.)** $\rightarrow \dots$, **iii) B + G** $\rightarrow \dots$, **iv) H + H₂O** $\rightarrow \dots$ **v) I + H₂S** $\rightarrow \dots$. (2,5) **7 б**

6. Амнезия элемента. Привет. Я химический элемент **X** периодической системы. Недавно со мной произошло несчастье, и я потерял память, поэтому я не помню, как меня зовут. На греческом языке мое имя звучит как «безжизненный», хотя на самом деле я живой. В лабораторных условиях меня можно получить в виде простого вещества **A** (**X₂**) экзотермическим разложением нитрита **B**. В нитрите **B** меня по массе 43,74 %. Вещество **A** настолько химически безразлично (инертно) к окружающему миру, что при обычных условиях реагирует только с самым легким металлом **C**, образуя соль **D**, в которой я пребываю в полностью восстановленном виде. Кроме того, я образую несколько оксидов, один из которых (**E**) использовали как наркоз и другой (**F**) образует с кислородом оксид **G**. Из оксида **G** с водой можно получить две разные по силе кислоты: **H** и **I**. Слабая кислота **H** разлагается в ходе (внутримолекулярной) окислительно-восстановительной реакции на сильную кислоту **I** и на один из перечисленных оксидов. Оксид **E** образуется при термическом разложении соли, состоящей из катионов аммония и анионов кислоты **I**. Мне очень нравится участвовать в цикле Хабера, потому что образующееся при этом соединение **J** с резким запахом открывает для меня много новых возможностей, таких как получение карбамида при соединении углекислого газа с соединением **J**. Так и протекает повседневная жизнь одного "безымянного" элемента...

a) Помогите элементу **X** вспомнить его название; напишите формулы и названия веществ **A-J**. (5,5)

b) Напишите уравнения реакций: **i) B** \xrightarrow{t} **A**, **ii) A + C** \rightarrow **D**, **iii) F + O₂** \rightarrow **G**, **iv) G + H₂O** \rightarrow **H + I**, **v) H** \rightarrow **I + ...**, **vi) ...** \xrightarrow{t} **E**; **vii) J + CO₂** \rightarrow карбамид. (5,5) **11 б**

**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2006/2007 уч.г.
10 класс**

Разнообразие цветных соединений (12 б)

1. Металл **X** образует 3 оксида: **A**, **B** и **C**. Вещество **B** зеленого цвета и его используют для приготовления масляной краски. Степень окисления элемента **X** в гидроксиде **D** и оксиде **B** одинакова. При растворении вещества **D** в соляной кислоте получают вещество **E**, а при растворении **D** в гидроксиде калия образуется соединение изумрудно-зеленого цвета **F**. Вещество желтого цвета **G** можно получить при действии брома на вещество **F** в щелочной среде, а также при сплавлении вещества **B** с $KClO_3$ и гидроксидом калия. В обеих реакциях кроме вещества **G** образуется калийная соль соответствующего галогена.

При подкислении раствора вещества **G** его цвет становится оранжевым и образуется соединение **H**. При действии на концентрированный раствор вещества **H** концентрированной H_2SO_4 выпадают темно-красные игольчатые кристаллы вещества **C**.

Растворы солей элемента **X**, в которых он имеет такую же степень окисления, как и в оксиде **B**, обычно имеют сине-фиолетовый цвет, который при нагревании переходит в зеленый. Это объясняется образованием изомерных гидратов солей.

Комплексное соединение $XCl_3 \cdot 6H_2O$ удалось выделить в трех формах: **I** – сине-фиолетовые, **K** – темно-зеленые, **L** – светло-зеленые кристаллы. При действии раствора нитрата серебра на свежеприготовленный раствор **I** осаждается весь хлор, на раствор **K** – 2/3 хлора, на раствор **L** – 1/3 хлора.

a) Идентифицируйте элемент **X** и вещества **A-H**. (4,5)

b) Напишите уравнения реакций: **i)** $D + HCl \rightarrow$, **ii)** $D + KOH \rightarrow$, **iii)** $F + Br_2 + KOH \rightarrow$, **iv)** $B + KOH + KClO_3 \rightarrow$, **v)** $G \rightarrow H$, **vi)** $H + \text{конц. } H_2SO_4 \rightarrow$. (6)

c) Предложите формулы **I**, **K** и **L**, исходя из того, что эти соединения имеют одинаковый количественный состав, но реагируют по-разному с раствором нитрата серебра, и координационное число элемента **X** равно 6. (1,5)

Разбавление этанола (9 б)

2. Состав раствора этанола выражается в объемных процентах (%vol). Точно при 20°C плотности используемых для приготовления растворов равны: H_2O – 0,99820 г/см³, этанол: – 0,78924 г/см³ и 40,0%vol водный раствор этанола – 0,94805 г/см³.

a) Рассчитайте, в скольких литрах 96,2 %vol раствора этанола (0,80608 г/см³) содержится точно 4000 дм³ этанола. (1)

b) Рассчитайте, сколько литров воды надо взять для приготовления 15000 дм³ 40,0 %vol раствора этанола **i)** из чистого этанола, **ii)** из 96,2 %vol раствора этанола. **iii)** Рассчитайте, на сколько больше воды (в литрах и процентах)

расходуется для приготовления 40,0 %vol раствора этанола, если вместо 96,2 %vol раствора этанола используется чистый этанол. (8)

Степень чистоты веществ (8 б)

3. При проведении химического эксперимента существенным является чистота веществ, а также состав примесей. Для синтеза Томасу потребовался KBr , степень чистоты которого должна быть по крайней мере 95,0 %. Для контроля чистоты вещества Томас взвесил 0,8230 г пробы и растворил ее в воде. Затем прибавил к раствору 31,20 см³ 0,2180 М раствора $AgNO_3$. Для обратного титрования избытка $AgNO_3$ израсходовалось 19,30 см³ 0,04480 М раствора NH_4SCN .

a) Напишите ионные уравнения проходивших реакций. (2)

b) Рассчитайте **i)** количество $AgNO_3$, оставшегося в растворе, **ii)** массу KBr в растворе, **iii)** процентное содержание KBr в пробе. (5)

c) Соответствует ли степень чистоты реактива условиям синтеза? (1)

Предположить, что примеси в техническом бромиде калия не являются галогенидами.

Химия лантаноидов (14 б)

4. Монацит (формула - $(Ln,Th)PO_4$) - один из важнейших природных минералов, содержащих лантаноиды (Ln). Известно, что они все являются солями кислородной кислоты; руда содержит также соль одного актиноида(IV). Переработка добытой руды начинается с ее измельчения. Физическими методами содержание металлов (Ln и Th) в смеси солей повышают (обогащают) до 60,0 % (из этого La 20,0 %, Ce 43,0 %, Pr 4,5 %, Nd 16,0 %, кроме того Th 9,0 % и другие лантаноиды и итрий).

Обогащенную руду обрабатывают серной кислотой (**реакция 1**) и затем в течение нескольких часов $NaOH$ (**реакция 2**) при 150 °C до образования осадка. Затем осадок обрабатывают HCl (**реакция 3**) при 70 °C (pH 3-4), в результате чего часть осадка растворяется. Оставшийся осадок отделяют фильтрованием; при нагревании осадка образуется оксид, в котором содержание кислорода 12,12 % (**реакция 4**). Раствор, полученный при фильтрации, содержит хлориды $Ln(III)$. При обработке этого раствора раствором Na_2CO_3 (**реакция 5**) образуется осадок карбонатов Ln .

a) Напишите уравнения **реакций 1-5** для Ln и Th , если в этих реакциях степени окисления элементов не изменяются. (3,5)

b) Монацит содержит все лантаноиды, кроме одного. Какой лантаноид не распространен в природе? (0,5)

c) Сколько кг $NaOH$ нужно для обработки 1,00 кг обогащенной руды монацита? (4,5)

d) Сколько литров раствора HCl (37,0 %, 1,18 г/см³) нужно для растворения осадка, образовавшегося из 1,00 кг обогащенной руды монацита после обработки гидроксидом натрия? (2)

Неодим, получаемый из монацита, используется при изготовлении сплава Nd-Fe-B для постоянных магнитов и Nd-лазеров.

e) Рассчитайте, сколько граммов Nd₂(CO₃)₃·3H₂O получают из 1,00 кг монацита? (2)

f) Рассчитайте, сколько см³ металлического Nd (плотность 7,01 г/см³) получают из одного 1,00 кг монацита. (1,5)

Сжиженный газ (9 б)

5. В небольшом походном газовом баллоне находится 450 г сжиженного газа, состав которого по массе: 60 % бутана, 10 % изобутана и 30 % пропана (изобутан является изомером бутана). Теплота сгорания бутана ΔH_c^o равна -2877,6 кДж/моль.

a) Напишите уравнения реакций полного сгорания **i)** бутана и **ii)** пропана. (1)

b) Используя энтальпии образования, рассчитайте энтальпии сгорания **i)** изобутана и **ii)** пропана. (2)

c) Какой объем (в литрах) при стандартных условиях (1 атм, 25° С) займет находившийся в баллоне сжиженный газ? (4)

d) Найдите количество теплоты, выделившейся при полном сгорании находившегося в баллоне сжиженного газа. (2)

Вещество	ΔH _f ^o / кДж/моль
H ₂ O (ж)	-285,8
C ₃ H ₈ (г)	-103,8
C ₄ H ₁₀ (г)	-134,2
CO ₂ (г)	-393,5

Образование атмосферы (8 б)

6. Когда жизнь начала формироваться на Земле, состав атмосферы был другим: преобладал газ **A**, метан, аммиак и другие газы; почти отсутствовало простое вещество **B**. Под действием зародившихся живых организмов количество газа **A** стало уменьшаться, а газ **B** стал накапливаться. Накопление газа **B** в атмосфере Земли произошло благодаря фотосинтезу ($n\mathbf{A} + n\mathbf{H}_2\mathbf{O} \rightarrow n\mathbf{B} + (\mathbf{CH}_2\mathbf{O})_n$). После того, как растворенные в морской воде ионы Fe²⁺ окислились до Fe³⁺, вещество **B** стало накапливаться и в атмосфере, где из его аллотропной формы **C** образовался газообразный слой, защищающий Землю от УФ излучения. Все эти события помогли развитию многообразия форм жизни на Земле.

В определенных условиях в атмосфере и в живых организмах могло образоваться соединение **D**, которое при разложении выделяет радикалы, способствующие старению. Соединение **D** состоит только из кислорода и

водорода и обладает как восстановительными, так и окислительными свойствами.

a) Напишите формулы и названия веществ **A-D**. (2)

b) Напишите уравнения реакций до конца: **i)** $n\mathbf{A} + n\mathbf{H}_2\mathbf{O} \rightarrow n\mathbf{B} + (\mathbf{CH}_2\mathbf{O})_n$,

ii) $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$, **iii)** $\mathbf{Fe}(\mathbf{OH})_2 + \mathbf{B} + \mathbf{H}_2\mathbf{O} \rightarrow$ и **iv)** $\mathbf{B} \leftrightarrow \mathbf{C}$. (2)

c) Исходя из окислительно-восстановительных свойств вещества **D**, напишите окислительно-восстановительные реакции, составьте электронный баланс и укажите окислитель и восстановитель: **i)** $\mathbf{D} + \mathbf{KI} + \mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4 \rightarrow$ и **ii)** $\mathbf{D} + \mathbf{K}_2\mathbf{Cr}_2\mathbf{O}_7 + \mathbf{H}_2\mathbf{SO}_4 \rightarrow$. (4)

**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2006/2007 уч.г.
11 класс**

Рекорд Железной Горы (11 б)

1. Крайне кислая вода со значениями pH до -3,6 была обнаружена под землей в шахте Ричмонд под Железной Горой. Предположительно высокая кислотность обусловлена окислением **пирита**, так как подземная вода богата сульфатами железа. Из-за высокой концентрации ионы железа и сульфата образуют минералы (таблица). Эти минералы являются кристаллогидратами, которые не содержат более одного Fe²⁺-иона.

Название минерала	Содержание железа, %
мелантерит	20,09
ссомольнокит	32,86
копиапит	22,34
рёмерит	20,84
корнелит	21,23
ромбоклаз	17,39

а) Определите формулы мелантерита, ссомольнокита, рёмерита и корнелита, если известно, что перечисленные минералы содержат ионы: SO₄²⁻ и Fe³⁺ или Fe²⁺; а рёмерит оба иона железа. (4)

б) Определите формулы копиапита и ромбоклаза, если известно, что первый содержит Fe²⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ и OH⁻ ионы и 20 молекул воды, а второй - H₃O⁺, Fe³⁺ и SO₄²⁻. (2)

в) Напишите реакцию окисления **i)** пирита (%(Fe) = 46,5) катионами железа (III) и **ii)** образованных в этой реакции катионов железа (II) кислородом. (2)

г) Напишите реакции образования минералов, при которых pH раствора **i)** понижается, **ii)** повышается. (2)

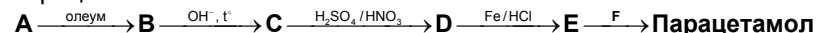
Содержание железа (г/дм³) в некоторых пробах воды представлены в таблице.

код	pH	c(Fe) _{общая}	c(Fe ²⁺)
90WA109	-0,7	86,2	79,7
90WA110A	-2,5	124	34,5

е) С какими минералами можно ассоциировать воды под кодами 90WA109 и 90WA110A? (1)

Синтез парацетамола (13 б)

2. Парацетамол – самое известное противовоспалительное лекарство, чье систематическое название *N*-(4-гидроксифенил)ацетамид. Схема синтеза парацетамола:



Вещество **B** состоит из 45,6 % С, 3,8 % Н, 30,3 % О и 20,3 % S. Соединение **C** обладает слабо выраженными кислотными свойствами, при его полном сгорании образуется углекислый газ и вода.

а) Напишите формулы и названия веществ **A–E**. (7,5)

б) Напишите механизмы реакций **A → B** и **B → C**, приведите названия соответствующих механизмов. (2,5)

в) Какой побочный продукт образуется в реакции **C → D**? (1)

г) **i)** Какое вещество можно использовать в качестве ацелирующего реагента **F**? **ii)** На практике реагент **F** используется в 10%-ном избытке. Почему? (2)

Элемент Даниэля-Якоби (9 б)

3. Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной и цинковой пластин, опущенных, соответственно, в растворы сульфата меди (II) и сульфата цинка, соединенные заполненным электролитом мостиком. Концентрации растворов равны 0,100 М, объём обоих растворов 1 дм³. Стандартные потенциалы медного и цинкового электродов равны соответственно 0,340 В и -0,763 В.

а) Напишите уравнения реакций, происходящих на **i)** аноде и **ii)** катоде гальванического элемента. (1)

б) Изобразите схематично данный гальванический элемент. Положительный полюс расположен справа. (1)

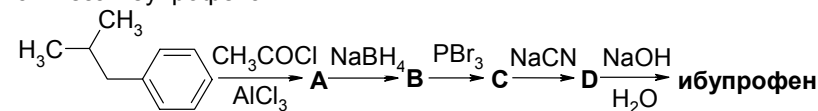
в) Рассчитайте электродвижущую силу гальванического элемента в начальный момент работы (T = 298 К). (3)

г) Рассчитайте максимальное теоретически получаемое количество электричества. (3)

д) Известно, Джон Даниэль был первым профессором в Лондонском университете, в Королевском Колледже. В каком известном при Балтийском университете работал Борис Семёнович Якоби (Moritz Hermann von Jacobi) в 1835-1837 годах? (1)

Синтез ибупрофена (8 б)

4. Ибупрофен – противовоспалительное и жаропонижающее лекарство. Схема синтеза ибупрофена:



Известно, что в ибупрофене содержится 75,68% углерода, 8,81% водорода и 15,51% кислорода по массе.

а) **i)** Рассчитайте брутто-формулу ибупрофена. **ii)** Напишите названия исходного вещества. (2)

б) Напишите структурные формулы веществ **A–D**. (4)

в) Изобразите пространственные структуры R- и S-изомеров ибупрофена. (2)

Фосфатный буфер в крови. (6 б)

5. Буферные системы позволяют сохранять рН раствора при добавлении в небольших количествах кислоты или основания. Одной из буферных систем, регулирующих рН (= 7,4) крови является фосфатный буфер, содержащий H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} ионы. При добавлении кислоты или основания эти ионы переходят друг в друга. Значение рН буфера вычисляется по уравнению Хендерсона-Хассельбаха:
- $$\text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} \right), \text{ где } \text{pK} = 6,86.$$

Способность сохранять рН раствора характеризует буферная емкость (β), которая равна количеству ионов H^+ (β_{H^+}) или OH^- (β_{OH^-}) содержащихся в 1 литре раствора, способных изменить рН буфера на единицу.

- a)** Рассчитайте **i)** процентное содержание и **ii)** концентрацию ионов $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ и HPO_4^- (ммоль/л) в плазме крови, если суммарная концентрация фосфат-ионов составляет 1,2 ммоль/л. (3)
- b)** Рассчитайте буферные ёмкости β_{H^+} и β_{OH^-} фосфатного буфера. (2)
- c)** Какой из двух компонентов лучше нейтрализует фосфатная буферная система в плазме крови: молочную кислоту ($\text{pK} = 3,9$) или карбонат-ион ($\text{pK} = 10,2$). (1)

История медного купороса (13 б)

6. В 1597 г. немецкий врач Андреас Либавий (A. Libavius) проводил опыты с медным купоросом, отыскивая новое лекарство для лечения ран и опухолей. Он добавил к раствору медного купороса немного водного раствора аммиака (**реакция 1**) и в стакане образовался голубой осадок ($\%(\text{Cu}) = 49,4$). Андреас добавил еще раствора аммиака и увидел, как раствор стал интенсивно-синим (**реакция 2**). Он не нашел объяснения случившемуся, бессильны оказались и все его современники.

Сегодня мы знаем, что Либавий получил первое комплексное соединение. Известно, что если добавить в последний раствор разбавленной серной кислоты (**реакция 3**), то снова появится голубой осадок, который сразу же исчезает, а жидкость становится голубого цвета, как и в начале опыта Либавия.

- a)** Напишите формулу и дайте название **i)** голубому осадку; **ii)** комплексу, окрашивающему раствор в интенсивно-синий цвет. (3)
- b)** Напишите и уравняйте **реакции 1-3**. (6)

Сейчас о структуре медного купороса известно, что координационное число атома меди равно 6; одна из 5 молекул воды «свободна», т.е. не образует связи с атомом меди; число водородных связей максимально.

- c)** Нарисуйте ближайшее окружение (координационную сферу) атома меди купороса, которое образовано молекулами воды и сульфат-ионами. (1)
- d)** Нарисуйте структуру Льюиса сульфат-иона. (1)
- e)** Сколько водородных связей приходится на один атом меди в кристалле медного купороса? (1)
- f)** С каким атомом образует связь «свободная» молекула воды? (1)

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2006/2007 уч.г. 12 класс

Энергетика жизнедеятельности (9 б)

1. Необходимую для процессов жизнедеятельности энергию человеческий организм получает при гидролизе **АТФ** (аденозинтрифосфат) до **АДП** (аденозиндифосфат) по следующему уравнению реакции: $\text{АТФ} = \text{АДП} + \text{P}_i$ (P_i – фосфат-ион). Запас **АТФ** в организме составляет всего несколько десятков граммов и при необходимости синтезируется дополнительно. Синтез **АТФ** производится за счёт энергии выделяемой при окислении высокоэнергетического соединения **НАДН** (никотинамидадениндинуклеотид) вдыхаемым кислородом. **НАДН** образуется при расщеплении питательных веществ. Соответствующая окислению реакция состоит из двух полуреакций: $\text{НАД}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{НАДН}$, чей $E_1^0 = -0,32 \text{ V}$ и $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, чей $E_2^0 = 0,82 \text{ V}$.

а) Вычислите **i)** $Q = [\text{продукты}]/[\text{реагенты}]$ для реакции гидролиза **АТФ** при преобладающих в живой клетке условиях (37°C), где $[\text{АТФ}] = 3,4 \text{ mM}$, $[\text{АДП}] = 1,3 \text{ mM}$ и $[\text{P}_i] = 4,8 \text{ mM}$, также рассчитайте **ii)** изменение свободной энергии (ΔG) при тех же условиях, если $\Delta G^0 = -30,5 \text{ кДж/моль}$.

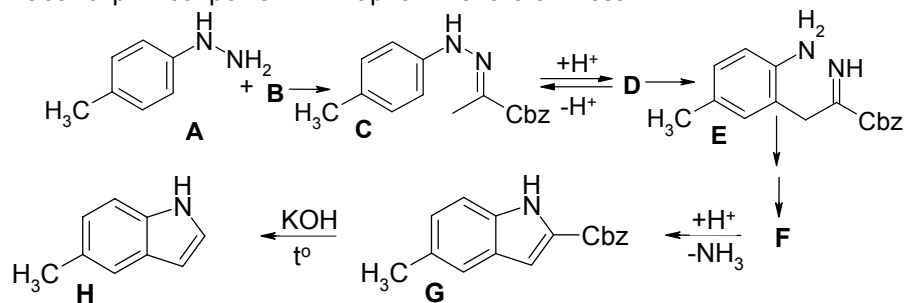
$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (3)$$

б) Напишите **i)** суммарное уравнение реакции окисления **НАДН** и найдите для этого процесса **ii)** стандартный потенциал и стандартное изменение свободной энергии. (5)

с) Сколько молекул **АТФ** можно синтезировать за счёт свободной энергии окисления одной молекулы **НАДН**, если коэффициент полезного действия равен 63 %? (1)

Синтез индола (6 б)

2. Индолы – ароматические гетероциклы, являющиеся исходными веществами для синтеза многих биологически активных соединений (лекарств, наркотических веществ т.д.). Одним из наиболее известных способов «сборки» индольной системы является синтез по Фишеру. Основателем этого метода является химик 19-го века Эмиль Фишер, впоследствии Нобелевский лауреат. Рассмотрим современный вариант такого синтеза:



На этапе **D-E** происходит перегруппировка, в результате рвется связь N-N, образуется связь C-C.

Соединение **F** содержит $-\text{NH}_2$ группу. На этапе **E-F** с образованием связи C-N замыкается пятичленный цикл. Cbz защитная группа со структурой $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Ph}$ (Ph обозначает фенильную группу).

а) Напишите структурные формулы соединений **B**, **D**, **F**. (4)

б) Использование защитных групп – широко используемый в практике органического синтеза приём. В данном случае, Cbz, как сильно электроотрицательная группа способствует увеличению положительного заряда на близлежащем углероде и циклизацию **E** → **F**. Защитная группа должна легко сниматься, желательно с образованием летучих и слабореакционно-способных продуктов. Какие вещества образуются при удалении защитной группы Cbz на этапе **G** → **H**? (2)

Чувствительный экран (12 б)

3. Японцам удалось изготовить чувствительный к прикосновениям экран нового поколения, который точнее и прозрачнее ранее произведенных. Чтобы определить структуру экрана, конкуренты облучили поверхность ионами аргона и с помощью масс-спектрометра определили массы частиц. Пучок ионов со временем углубил дырку на поверхности, так что стало возможным определить состав разных слоёв. Экран состоял из 5 слоёв, расположенных на LCD экране. **I** (внешний) слой состава **A** содержал семь элементов с атомными массами 28, 27, 11, 40, 137, 88 и 16, соотношение элементов по массе соответственно 280 : 79 : 31 : 36 : 45 : 42 : 486. **II** слой состоял из соединения, которое, вероятно, должно было скреплять слои между собой, поэтому его состав не стали исследовать точнее. В некоторых местах слоя **III** обнаружили ионы с массой 108, эти места также проводили электричество (определили с помощью электронного микроскопа), однако основную часть образовывал органический полимер **B**, масса одного звена (мономера) которого равна 192 и его структурный анализ показал фенильную группу с пара-положением, две сложноэфирные симметричные друг другу группы и одну этильную группу. **IV** слой был толщиной только 5 μm и состоял в основном из соединения **B**, на которое был нанесён полупроводящий материал **D**, состоящий из элементов с массой 115, 119 и 16, на основе пиков можно было заключить, что молярное отношение элементов с наибольшей атомной массой было 9 : 1. **V** (нижний) слой опять-таки состоял из соединения **B**. Конкуренты до сих пор ломают голову над предназначением всех слоёв.

а) Назовите материал **A**, из которого изготовлен **I** слой чувствительного экрана, объясните его качественный и количественный оксидный состав. (6)

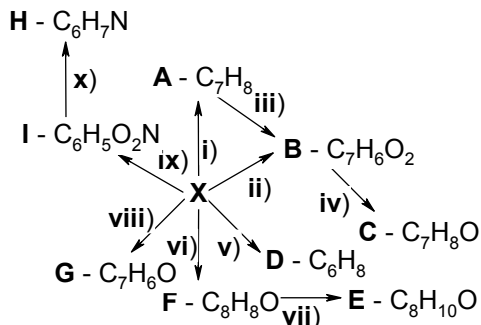
б) Какое вещество образует проводящие зоны в **III** слое и почему использовано именно оно? (1)

с) Приведите возможную формулу элементарного звена полимера **B**. (1)

д) Каким качественным и количественным составом обладает материал **D** (степени окисления элементов соответствуют номеру группы)? (4)

Производные бензола (11 б)

4. Вещество **X** представляет собой ненасыщенное циклическое соединение, которое можно получить тримеризацией этина. **X** широко используется в органической химии, являясь исходным веществом для синтеза многих соединений. Это иллюстрирует приведенная ниже схема преобразований **X**. Для проведения реакций можно использовать следующие реагенты и условия: KMnO_4 , OH^- , t° ; H_2 (кат.); $\text{CH}_3\text{COBr}/\text{FeBr}_3$; HNO_3 , H_2SO_4 ; Na/NH_3 ; LiAlH_4 ; CO , HCl , AlCl_3 ; $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$; сначала NaOH , CO_2 (под давлением), затем H^+ ; Sn , HCl ; $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$. Один из приведенных этапов не используется.

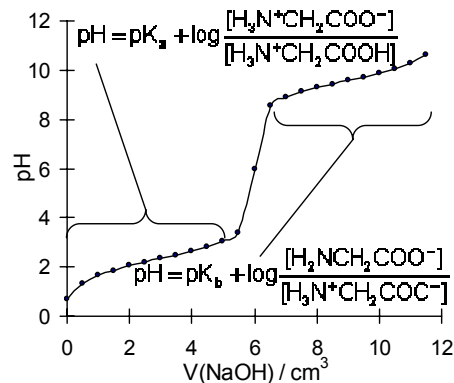


- a) К какому классу органических веществ относятся все указанные на схеме соединения? (1)
- b) Нарисуйте структурные формулы и дайте названия веществ **A-I**, **X**. (5)
- c) Напишите реагенты и условия проведения реакций **i-x**. (5)

Кисотно-основные свойства глицина (12 б)

5. Для описания кислотно-основных свойств аминокислоты глицина (в форме $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$) используют кривую титрования, которую получают титрованием глицина щёлочью. Причиной кислотно-основных свойств являются карбоксильная и аминогруппы. Недиссоциированной формой аминогруппы считается $-\text{NH}_3^+$, а диссоциированной соответственно $-\text{NH}_2$. Обе эти группы, в определенных интервалах значений pH, имеют свойства буферных систем, поэтому для расчета pH раствора используется уравнение Хендерсона – Хассельбаха.

- a) Напишите ионное уравнение реакции NaOH с глицином по двум степеням. (2)
- b) Какая форма преобладает **i)** в начале кривой титрования ($\text{pH} < \text{pK}_a$), **ii)** в конце кривой титрования ($\text{pH} > \text{pK}_b$)? (2)
- c) В изоэлектрической точке $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$ заряд молекулы глицина равен нулю, в растворе присутствует т.н. цвиттер-ион. Напишите нейтральную форму молекулы глицина. (NB! Чётко обозначьте заряды) (1)



- d) Рассчитайте, сколько процентов молекул глицина находятся в форме $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, при **i)** $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$, **ii)** $\text{pH} = 2,817$ ($\text{pK}_a = 2,34$), **iii)** $\text{pH} = 10,057$ ($\text{pK}_b = 9,58$). (7)

Аэробное и анаэробное дыхание бактерий (10 б)

6. При анаэробном дыхании микроорганизмы используют вместо кислорода анион **A** (акцептор электронов) сильной кислоты **B**, где элемент **X** находится в высшей степени окисления.

При таком типе дыхания **A** восстанавливается постепенно, первый этап включает понижение степени окисления **X** на 2 единицы, образуется анион **C** слабой кислоты **D**. Другие бактерии восстанавливают анион **C** до бесцветного газа **F** с резким запахом, образующего в растворе катион **E**. Третий тип бактерий восстанавливает анион **C** поэтапно до бесцветного газа **G**, потом переводит в газ **I** со сладковатым запахом и, наконец, выделяет простое вещество **K** (инертный газ).

В тоже время элемент **X** используется в качестве источника энергии при аэробном дыхании. Тут есть 2 возможности: одни бактерии окисляют **F** до аниона **C**, другие окисляют анион **C** до вещества **A**, выделяющегося наружу. **B** вызывает разрушение минералов и коррозию зданий.

До недавнего времени считалось, что питание на основе элемента **X** существует только у аэробных организмов, но был найден вид бактерий *Brocardia anammoxidans*, использующий **F** в качестве источника энергии и **C** для дыхания, при этом выделяется газ **K**.

- a) Напишите названия и формулы веществ **A, B, C, D, E, F, G, I, K**. (5)
- b) Приведите уравнения следующих реакций (добавьте воду, при необходимости): **A** + e^- + H^+ → **C**, **ii)** **C** + e^- + H^+ → **F**, **iii)** **C** + e^- + H^+ → **G**, **iv)** **G** + e^- + H^+ → **I**, **v)** **I** + e^- + H^+ → **K**, **vi)** **E** + **C** → **K**, **vii)** **F** + O_2 → **C** + H^+ ja **viii)** **C** + O_2 → **A**. (4)
- c) Определите акцептора и донора электронов в процессе питания *Brocardia anammoxidans*? (1)