

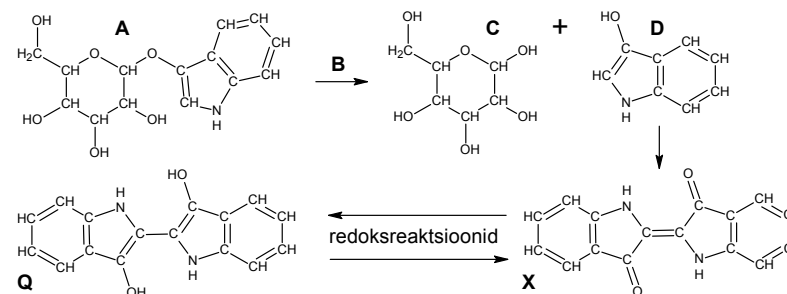
**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2013/2014 уч.г.  
9 класс**

1. Вещества **A–H** – оксиды. Известный металл **X** можно получить в расплавленном состоянии, если поджечь смесь, состоящую из порошков металла **Y** и черного оксида **A**, побочным продуктом образуется **B** [1]. **X** можно получать реакцией взаимодействия **A** с **C**, кроме того образуется **D** [2]. Вещество **A** можно рассматривать как смесь двух схожих оксидов, взятых в соотношении 1:1. В реакции **B** с каустической содой в присутствии **E** [3] получаем вещество, при соприкосновении которого с **D** при нагревании образуются осадок и питьевая сода [4]. **E** и **F** соединяются, образуя соединение **Z** [5], с которым реагируют **A** и **B**, а при определенных условиях также **X** и **Y**. В реакции **Y** с горячим концентрированным раствором **Z** [6] образуются соль, **E** и **G**. В **G** элемент, образующий оксид, имеет степень окисления на две единицы ниже, чем в соединении **F**. Оксид **H** представляет собой полимер, который реагирует из кислот только с **HF**, а с **NaOH** образует жидкое стекло.

а) Напишите формулы веществ **A–H**, **X**, **Y** и **Z**.

б) Напишите уравнения реакций [1–6] и расставьте коэффициенты. (10)

2. Индиго (соединение **X**) представляет собой одно из древнейших природных красителей, который использовали для окраски тканей. К античным грекам и римлянам индиго попало из Индии, где его добывали из листьев растения *Indigofera tinctoria*. В листьях содержится по массе примерно 0,5% индикана (соединение **A**), который легко реагирует с распространенным в природе низкомолекулярным соединением **B**. В результате реакции образуются соединения **C** и **D**. В реакции соединения двух молекул соединения **D** с одной молекулой компонента воздуха **E** образуется индиго и выделяется две молекулы вещества **B**. Еще в 19-том веке спрос на индиго был так велик, что площадь, на которой выращивали сырье для его производства, составляла 7000 км<sup>2</sup>. В настоящее время краска индиго производится синтетически и в большом объеме используется для окраски джинсовой ткани. Для окраски одних джинсов требуется примерно 8 граммов индиго. Так как индиго не растворяется в воде, для окраски ткани применяют определенный прием: с помощью окислительно-восстановительной реакции индиго переводят в лейкоиндиго (соединение **Q**), который имеет белый цвет и растворяется в воде. Ткань вымачивают в водном растворе соединения **Q**, затем дают высохнуть на воздухе – и ткань окрашивается в синий цвет!

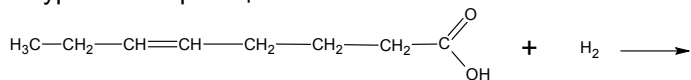


- а) Определите брутто-формулы соединений **A**, **C**, **D**, **X**, **Q**. Определите вещества **B** и **E**.
- б) Растения способны из соединения **B** и углекислого газа под действием солнечного света вырабатывать вещества **C** и **E**. Как называется этот процесс? К классу каких органических соединений относится вещество **C**?
- в) Предположим, что на одном квадратном метре выращивается одно растение *Indigofera tinctoria*, на котором в среднем 100 листьев (масса одного листа 5 г). Выход конечного продукта производства индиго равен 40%. Достаточно ли площади в 7000 км<sup>2</sup> для выращивания растений, из которых можно получить пигмент, необходимый для окрашивания такого количества джинсов, которого хватило бы на все население Индии? Население Индии равно 1,3 миллиарда человек.
- д) Чем привлекательно для фанатов джинсов свойство индиго не растворяться в воде?
- е) Чем является индиго в реакции **X** → **Q** – окислителем или восстановителем? Почему на воздухе ткань, пропитанная водным раствором **Q**, становится синей?
- ф) В молекуле индиго между функциональными группами образуются две внутримолекулярных водородных связи. Покажите пунктиром, между какими функциональными группами образуются водородные связи.
- г) Еще один природный пигмент имеет с индиго очень сходную структуру, но более красный оттенок. Финикийцы производили его из моллюсков, что делало его очень дорогим. Этот пигмент называли королевской краской. О каком пигменте идет речь? (12)

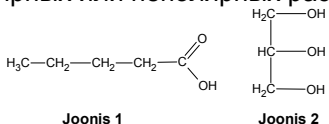
3. Жирными кислотами называют карбоновые кислоты с длинной углеродной цепью. Жирные кислоты могут быть как насыщенными (в цепи только одинарные связи), так и ненасыщенными (имеются двойные связи). На рис. 1 приводится валериановая кислота с короткой углеродной цепью. При присоединении водорода по двойной связи из ненасыщенной кислоты получают насыщенную (то есть из двойной связи получают одинарную). В триацилглицероле к глицеролу (структура на рис. 2) присоединены с помощью сложноэфирной связи три жирные кислоты. Сложноэфирная связь образуется в результате реакции между

карбоновой кислотой и спиртом, кроме этого выделяется вода.

- Приведите номенклатурное название валериановой кислоты.
- Напишите уравнение реакции между одной молекулой глицерола и тремя молекулами валериановой кислоты, расставьте коэффициенты.
- Закончите уравнение реакции:

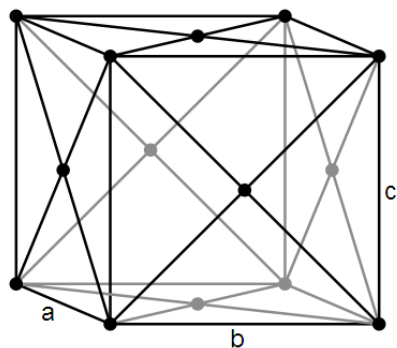


- В чем лучше растворяются жирные кислоты с длинной углеродной цепью: в полярных или неполярных растворителях? Обоснуйте ответ!



(8)

- В твердом кристаллическом веществе атомы, ионы или молекулы расположены упорядоченно. Кристаллы в пространстве состоят из регулярно повторяющихся элементарных ячеек и имеют, как правило симметричное строение. Кристаллография – наука, изучающая расположение частиц в кристаллической решетке. Медь является металлом с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой: атомы расположены как в вершинах куба, так и в центре каждой грани (см. рисунок). Зная, что параметры решетки (расстояния между ядрами атомов) равны  $a = b = c = 3,610 \text{ \AA}$ , найдите:



- расстояние от одного атома меди до другого ближайшего атома;
  - объем элементарной ячейки меди (элементарная ячейка – минимальный объем кристалла, с помощью которого можно описать строение всего кристалла);
  - сколько атомов меди образуют элементарную ячейку;
  - плотность меди ( $A(\text{Cu})=63,5 \text{ а.е.м.}$ ,  $1 \text{ а.е.м.} = 1,6605 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ,  $1 \text{ м} = 10^{10} \text{ \AA}$ ).
- (10)

- Углерод в органической химии является самым важным элементом, который обладает многими интересными свойствами.

- Какие свойства относятся к какому аллотропу (самый твердый, имеет самую большую плотность, самый лучший проводник электричества, имеет молекулярную решетку):
  - алмаз;
  - фуллерен;
  - графит;
- Со сколькими атомами связан ковалентно каждый атом углерода в

- алмазе;
- фуллерене;
- графите?

- В котором из аллотропов углерода наблюдается наибольшая длина связи между соседними атомами? Почему?
  - Наиболее простыми органическими соединениями являются алканы. Найдите для каждого из перечисленных алканов (этан, пентан, гептан и гексан) соответствующее каждому из них правильное значение плотности при нормальных условиях:  $1,3562 \text{ мг/см}^3$ ;  $658 \text{ мг/см}^3$ ;  $0,626 \text{ г/мл}$ ;  $684 \text{ кг/м}^3$ .
  - Исходя из этих данных определите, чему может равняться плотность октана? Обоснуйте ответ!
- (10)

- Оксид **A** уникален. Он может реагировать с веществами разных классов. Для реакции с оксидом алюминия необходимо сильное основание, например **B**. В этом случае образуется вещество **C** с молярной массой  $134 \text{ г/моль}$  и содержанием калия  $29,1\%$ . Оксид **A** реагирует с металлами по-разному. При высокой температуре в реакции с цинком образуется простое газообразное вещество **D** и белый порошок **E**. Порошок **E** можно сплавить с основанием **B**. В результате этой реакции образуется оксид **A** и соль **I**. Оксид **A** может реагировать также и с неметаллами, например с фтором. В этой реакции образуется кислота **F** и простое газообразное вещество **G**. Если данная реакция проходит при очень низкой температуре, то образуется трехатомное соединение **H**, в котором у кислорода нетипичная степень окисления.

- Напишите формулы веществ **A – I** и названия веществ **C** и **I**.
  - Определите степени окисления всех элементов в веществах **C**, **I**, **F**, **H**.
  - Напишите уравнения реакций и расставьте коэффициенты:
 

i) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B} + \text{A} \rightarrow \text{C}$	iv) $\text{A} + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{G}$
ii) $\text{Zn} + \text{A} \rightarrow \text{D} + \text{E}$	v) $\text{A} + \text{F}_2 \rightarrow \text{F} + \text{H}$ (низкая темп.)
iii) $\text{E} + \text{B} \rightarrow \text{I} + \text{A}$	
- (10)

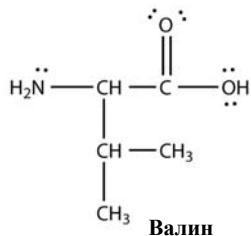
**Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2013/2014 уч.г.**  
**10 класс**

1. Чугун - это сплав элемента **A** с элементом **B**, в котором содержание элемента **B** равно по крайней мере 2,14%. Если содержание элемента **B** ниже приведенного значения и кроме элемента **A** в сплаве содержится по крайней мере 10,5% элемента **C**, то такой сплав называется нержавеющей сталью. Наличие элемента **C** придает изумруду его зеленую окраску, а рубину – красную. Элемент **A** в большинстве организмов является комплексообразующим элементом, с помощью которого связывают вещество **X**; соответствующий белок носит название гемоглобин. У некоторых организмов, наиболее известным представителем которых является осминог, белком, транспортирующим вещество **X**, является гемоцианин и соответствующим комплексообразующим элементом – элемент **D**. Элемент **D** образует с элементом **E** сплав, который называют бронзой. Если к элементу **D** прибавить элемент **F** (5 - 45%), то получим латунь. Сплав элементов **E** и **G** применяют в качестве припоя при пайке. Элемент **G** – металл, применяемый в большинстве автомобильных аккумуляторов. Элемент **F** был основным анодным материалом в батареях до того, как стали использоваться литиево-ионные батареи.

- а) Приведите названия и символы вещества **X** и элементов **A-G**.  
 б) Чему равна самая стабильная степень окисления каждого из приведенных металлических элементов в оксидах? Приведите формулы соответствующих оксидов, укажите степени окисления металла в них и оцените, какими оксидами они являются: кислотными, основными или амфотерными.

(8,5)

2. По теории кислот и оснований Бренстеда –Лаури кислотами являются те вещества, которые способны отдавать протоны, а основаниями – вещества, которые способны присоединять протоны. Амфотерные вещества проявляют свойства как кислоты, так и основания. Соли состоят из катиона (основный остаток) и аниона (кислотный остаток). В таблице приводятся примеры органической кислоты, основания, соли и амфотерного вещества.



CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH пропановая кислота T <sub>плавл.</sub> = -23 °C бесцветная	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> пропиламин T <sub>плавл.</sub> = -83 °C бесцветный	[CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> нитрат N-пропиламмония T <sub>плавл.</sub> = ?	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH(NH <sub>2</sub> )COOH валин T <sub>плавл.</sub> > 298 °C Бесцветный
---	---	--	---

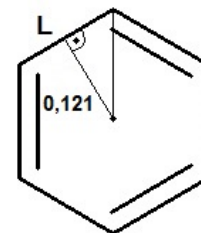
- а) Напишите уравнения реакций приведенных органических веществ с  
 i) NaOH и ii) HNO<sub>3</sub> в том случае, если эти реакции протекают.

б) Перерисуйте в работу структурную формулу валина и обозначьте те атомы, у которых самые большие отрицательные (δ-) и положительные (δ+) частичные заряды (необходимо обозначить по крайней мере 4 атома). Какими межмолекулярными силами обусловлена высокая температура плавления валина?

- с) Предскажите физические свойства (при комнатной температуре)  
 i) нитрата N-пропиламмония и ii) нитрата валина: агрегатное состояние вещества, электропроводность (проводит или нет) и цвет.

(8,5)

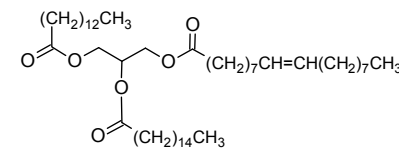
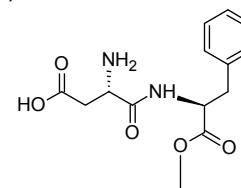
3. В начале 20-го века Шредингер предложил формулировку волнового уравнения, описывающего траекторию движения частиц, обладающих корпускулярно-волновым дуализмом; уравнение позволяет рассматривать вероятность нахождения частицы в пространства. Упрощением данного уравнения получена модель, одномерный вариант которой представляет собой точечную массу, которая движется взад и вперед на отрезке между двумя стенками. Разрешенные энергетические уровни данной частицы можно рассчитать по формуле  $E_n = \frac{n^2 \cdot h^2}{8 \cdot m \cdot L^2}$ , где  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж·с и  $L$  – расстояние между двумя стенками.



- а) Электрон движется по бензольной связи, расстояние от которой до центра молекулы равно 0,121 нм. Рассчитайте  $L$ .  
 б) Рассчитайте для электрона энергию низшего уровня, зная, что  $E_n > 0$  и  $n$  – целое число, которое определяет энергетический уровень. Масса электрона равна  $m_e = 9,1094 \cdot 10^{-31}$  кг.  
 в) Рассчитайте количество энергии (в электрон-вольтах), излучаемое при переходе  $n_5 \rightarrow n_2$ , если  $1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ эВ}$ .  
 г) Рассчитайте длину волны (в нанометрах) для данного перехода ( $E = h\nu$ ;  $\lambda\nu = c$ ; скорость света  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1}$ ).  
 е) Приведите одно свойство, характерное волнам, и одно – характерное частицам.

(10)

4. Сложные эфиры являются распространенными соединениями. Они придают фруктам и ягодам характерный запах (грушевый, банановый, клубничный, яблочный); сложными эфирами являются также и жиры (триэстеры).



- a) Запишите общими формулами механизм образования сложного эфира из спирта и карбоновой кислоты в кислотно-каталитической реакции.
- b) Приведите два способа, как можно сместить равновесие реакции в сторону образования сложного эфира.
- c) Взаимодействием каких исходных веществ получают: **i)** метил-2-аминобензоат (запах жасмина); **ii)** пропил-2-метилпропанат (запах рома)? Напишите уравнение реакций и приведите названия веществ.
- d) Сладкое вещество аспартам является распространенным заменителем сахара. Какое вредное вещество выделяется при гидролизе аспартама в организме? Напишите уравнение реакции.
- e) Приведите уравнение получения мыла, используя жир **A** в качестве одного из исходных веществ.

(11)

5. Скорость химической реакции возрастает с повышением температуры, эту зависимость описывает уравнение Аррениуса:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , которое можно записать в логарифмическом виде:  $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ ,

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ),  $E_a$  – энергия активации реакции,  $T$  – температура по шкале Кельвина,  $k$  – константа скорости реакции и  $A$  – константа Аррениуса (имеет те же единицы, что и  $k$ ).

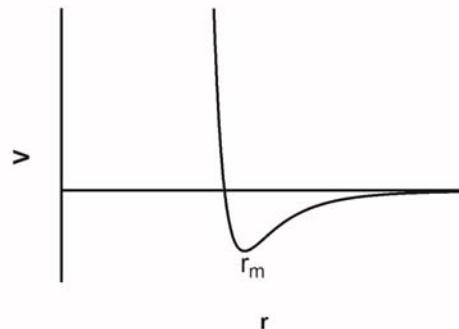
a) На основе приведенных в таблице данных рассчитайте константы скорости  $k$  для обеих реакций при  $40^\circ\text{C}$ . В интервале данных температур  $E_a$  и  $A$  не изменяются. Обратите внимание на единицы!

		$E_a$ (кДж/моль)	$k$ (при $20^\circ\text{C}$ , $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ )
Реакция 1	$\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO}$	113	$k_1 = 4,52 \cdot 10^{-11}$
Реакция 2	$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{NO}$	109	$k_2 = 6,02 \cdot 10^{-13}$

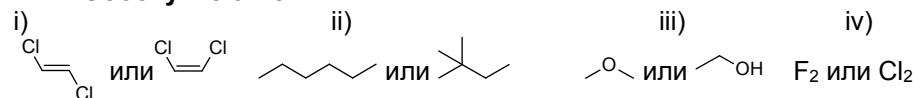
- b) Найдите, во сколько раз увеличится константа  $k$  для обеих реакций. Сделай вывод о том, какая наблюдается зависимость скорости реакции от  $E_a$  реакции с ростом температуры.
- c) Если в реакции 1 константа скорости  $k$  увеличивается при  $20^\circ\text{C}$  под действием катализатора в 1000 раз, то чему равно в этом случае значение  $E_a$  реакции? Учитывайте, что  $A$  не изменяется.

(10)

6. Межмолекулярные силы определяют многие важные свойства жидких и твердых веществ, например температуры плавления и кипения, растворимость и др. Потенциальную энергию между двумя сферическими неполярными молекулами можно рассчитать по потенциалу Леннарда-Джонса, график которого приведен на рисунке, где ось  $y$  – потенциальная энергия и ось  $x$  – расстояние между молекулами:



- a) Какие силы преобладают: межмолекулярные силы притяжения, отталкивания или же суммарные силы взаимодействия равны нулю, если: **i)**  $r < r_m$ ; **ii)**  $r = r_m$ ; **iii)**  $r > r_m$ ?
- b) В чем физическая причина быстрого роста потенциальной энергии при уменьшении расстояния между молекулами, начиная со значения  $r_m$ ?
- c) Какие свойства из перечисленных ниже характеризуют молекулярные твердые вещества, в которых молекулы в кристаллической решетке удерживаются межмолекулярными силами: высокая температура кипения, низкая температура плавления, мягкость, большая прочность?
- d) Которое вещество в приведенных парах из-за более сильных межмолекулярных сил обладает более высокой температурой кипения? **Обоснуйте** ответ!



- e) Которое из приведенных катионов может сильнее гидратироваться (связывать воду), учитывая силы взаимодействия между водой и катионом: **i)**  $\text{Cs}^+$  или  $\text{Li}^+$ ; **ii)**  $\text{Rb}^+$  или  $\text{Sr}^{2+}$ ? **Обоснуйте** ответ!

(12)

**Задания заключительного тура олимпиады по химии  
2013/2014 уч. г.  
11 класс**

1. Взрывчатое вещество **X** относится к числу очень сильных взрывчатых веществ. У него есть три структурных изомера – 1 симметричный и 2 асимметричных. При элементном анализе **X** получили следующие данные:  $W(C) = 33,8\%$ ;  $W(H) = 1,41\%$ ;  $W(N) = 19,7\%$ ;  $W(O) = 45,07\%$ . Синтез **X** прямым путем исключительно сложен. Гораздо более удобен косвенный синтез, при котором исходят из другого распространенного взрывчатого вещества тринитротолуола ( $C_7H_5N_3O_6$ ). Его окисляют до соединения **B**, которое также применяется в качестве взрывчатого вещества. При кипячении водного раствора **B** образуется **X**.

- a) Определите **X**, нарисуйте его изомеры и назовите их.  
b) Почему прямой синтез **X** очень сложен?  
c) Напишите структурную формулу **B** и его название. Назовите два окислителя, которые можно использовать для синтеза **B**.

Общая формула взрывчатых веществ  $C_aH_bN_cO_d$ . У **X** сильно отрицательный кислородный баланс ( $OB\% = -56,3\%$ ). Так как при данных условиях для полного образования газов кислорода недостаточно, действует формула  $b/2 < d < a + b/2$ .

d) Напишите уравнение взрыва вещества **X** и рассчитайте изменение энтальпии реакции взрыва (вода образуется в виде пара).

e) Оцените и обоснуйте легкость образования **X** и **B** в химических реакциях, используя энтальпию их образования.

$\Delta H_f(CO) = -110,525$  кДж/моль;  $\Delta H_f(H_2O)_{(g)} = -241,82$  кДж/моль;  $\Delta H_f(X) = -135$  кДж/кг;  $\Delta H_f(B) = -1567$  кДж/кг (12)

2. Имидазол – это ароматное гетероциклическое соединение с брутто-формулой  $C_3H_4N_2$ . В его структуре 2 двойные связи, цикл состоит из пяти атомов и один атом углерода находится между двумя атомами азота. Добавив к имидазолу 4 атома водорода, получим имидазолидин, брутто-формула которого  $C_3H_8N_2$ .

a) Нарисуйте графическую структурную формулу имидазола. Покажите графически, какой тип изомерии присутствует у имидазола.

b) Нарисуйте графические структурные формулы пар изомеров с брутто-формулой имидазолидина, которые являются между собой i) региоизомерами; ii) энантиомерами; iii) изомерами функциональной группы; iv) таутомерами; v) E/Z изомерами.

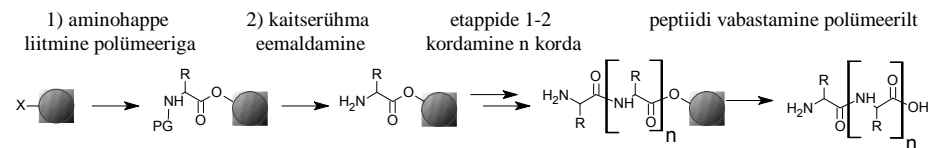
Следуйте следующим правилам: ни в одном из типов изомерии азот не может быть связан одновременно с двумя атомами углерода, иминная группа ( $-HN=C<$ ) может быть в двух типах изомерии, не использовать гетероциклы. (11)

3. Пептиды состоят из аминокислот, которые связаны между собой пептидной связью. Пептиды образуются в ходе реакции поликонденсации, при которой образуются новые пептидные связи и выделяется вода.

a) Нарисуйте структурные формулы аланина (Ala) и глицина (Gly), зная, что глицин – это простейшая аминокислота и не имеет хирального центра, а молярная масса аланина на 14 г/моль больше молярной массы глицина. Укажите хиральный центр в молекуле аланина.

b) Нарисуйте плоские структурные формулы всех возможных дипептидов из аланина и глицина.

Синтез пептидов – процесс, длящийся днями. На сегодняшний день распространен метод твердофазного синтеза пептидов (Нобелевская премия 1984, Роберт Брюс Меррифилд), в ходе которого аминокислоты добавляются к пептиду на твердой матрице одна за другой. Упрощенная схема данного процесса приведена ниже.



c) Выход продукта при синтезе пептида из 11 аминокислот составил 50%. Посчитайте средний выход продукта одного этапа синтеза. (9)

4. Тритиевая подсветка (англ. “Gaseous tritium light source”, GTLS) нашла широкое распространение, например, в подсветке аварийных выходов. Принцип их работы основывается на радиоактивном распаде трития: образовавшиеся в ходе этого электроны возбуждают атомы люминофора (вещество, содержащее фосфор), и когда атомы вещества-люминофора переходят обратно из возбужденного состояния в основное, они испускают свет. Период полураспада трития 12,36 лет.

a) Напишите реакцию радиоактивного распада трития (образуется изотоп He).

b) Какой порядок этой реакции? Почему?

c) После скольких периодов полураспада разложится 89% первоначального количества трития?

d) Рассчитайте константу радиоактивного распада трития. (7)

5. Мальчик, увлекающийся химией, решил исследовать свойства сока красной капусты в качестве индикатора кислотности и попросил для этого у своего учителя растворы с различными значениями pH. Учитель дал мальчику 0,10 М раствор соляной кислоты, буферный

раствор ацетата (рН = 4,76), концентрация ацетат-ионов в котором 0,10 М, и 0,10 М раствор аммиака. Затем мальчик приготовил 3 водных раствора сока красной капусты, каждый объемом в 100 мл. Все растворы были фиолетовыми. К раствору **1** мальчик добавил 10,0 мл раствора соляной кислоты, к раствору **2** 10,0 мл ацетатного буфера и к раствору **3** 10,0 мл аммиачного раствора. Раствор **1** стал красным, раствор **2** розовым, раствор **3** зеленым.

**a)** Найдите рН полученных растворов.  $pK_a(NH_4^+) = 9,25$ ;  $pK_a(CH_3COOH) = 4,76$

Мальчику не понравился розовый цвет раствора **2** и он решил сделать его красным, добавив 10,0 мл раствора **1**. Изменение цвета раствора **2** было едва заметным.

**b)** Покажите с помощью расчетов, почему добавление раствора **1** не поменяло цвета раствора **2**.

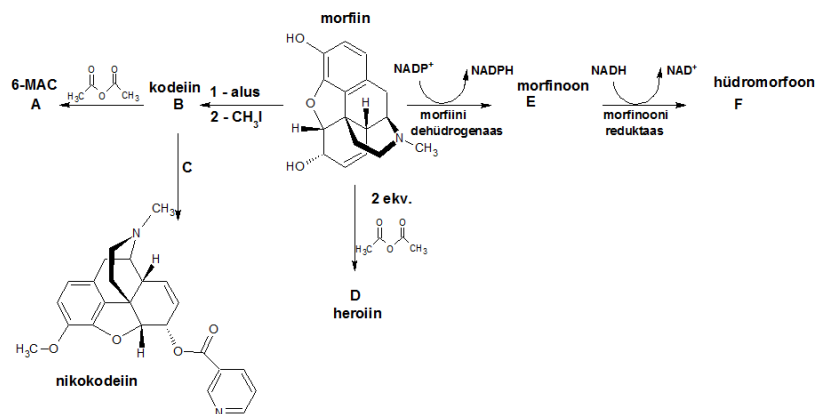
**c)** Сколько мл 0,10 М раствора соляной кислоты нужно добавить к раствору **3**, чтобы значение его рН стало 9,25? **(10)**

**6.** Морфин – это сильное болеутоляющее средство, содержащееся в опиуме (около 12%). В небольшом количестве (около 3%) в опиуме содержится также кодеин (вещество **B**). Кодеин можно синтезировать из морфина. При реакции кодеина с ангидридом уксусной кислоты образуется 6-МАС (вещество **A**) – в 4-5 раз более сильное болеутоляющее, чем морфин. При реакции кодеина с веществом **C** образуется никоткодеин. Если напрямую к морфину добавить 2 эквивалента ангидрида уксусной кислоты, образуется героин (вещество **D**) – известный наркотик на черном рынке. Из морфина можно получить другое болеутоляющее средство с похожей структурной формулой – гидромофин (вещество **F**). В качестве промежуточного соединения образуется морфинон (вещество **E**). При образовании морфинона из морфина реакция происходит у хирального атома углерода.

**a)** Определите вещества **A-F**.

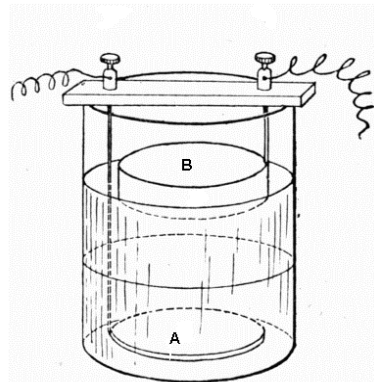
**b)** Напишите тривиальное название **C**.

**c)** Как называется группа психоактивных веществ, к которой относятся все вещества, действующие на организм похожим с морфином образом? **(11)**



**Задания заключительного тура олимпиады по химии  
2013/2014 уч. г.  
12 класс**

1. Элемент Даниэля был изобретен в 1836 году британским химиком и метеорологом Д. Даниэлем. Его долго использовали в США и Великобритании для получения тока на телеграфных станциях. Особенность элемента Даниэля в том, что катодное и анодное пространства не отделены друг от друга физически. Из-за большой разности в плотности и



поляризации элемента различные жидкости не смешиваются. При этом различные слои хорошо различимы, так как нижний слой синий, а верхний бесцветный. Для предотвращения смешения жидкостей элемент должен постоянно работать и его нельзя двигать.

В этой батарее электрод из металла **A** опущен в нижний слой жидкости, а электрод из металла **B** помещен в верхний слой. Чистый металл **A** красноватого цвета, чистый **B** белый, а их сплав **C** (содержит 5-45% B) желтый.

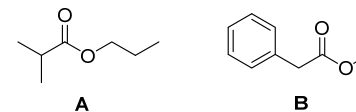
Нижний слой жидкости является насыщенным раствором соответствующего электролита (растворимость электролита при 25 °С составляет около 320 г/л). Концентрация верхнего слоя 0,01 М. Анионом находящихся в жидкостях электролитов является сульфат, катионами являются катионы соответствующих металлов (**A** и **B**).

- Напишите названия металлов **A** и **B**, а также название их сплава **C**.
- Напишите уравнения реакций, происходящих на аноде и катоде.
- Посчитайте начальный потенциал элемента Даниэля ( $E^\circ(A) = +0,34 \text{ V}$  ;  $E^\circ(B) = -0,76 \text{ V}$ ; активность учитывать не надо).
- Объясните, почему нельзя смешивать слои жидкостей. **(10)**

2. Хотя показано, что нет оснований считать Кока-Колу вредной для здоровья человека из-за ее низкого значения pH, длительное потребление этого напитка может привести к возникновению остеопороза (хрупкость костей) у пожилых женщин. Вдохновленная этими знаниями Марина решила провести реакцию между соединениями кальция и фосфорной кислотой. Поначалу она решила использовать гидроксид кальция в роли человеческих костей. Марина использовала напиток Кока-Колы, 330 мл банка которого содержит 54,0 мг фосфорной кислоты.

- Напишите уравнение реакции между гидроксидом кальция и фосфорной кислотой. Предположите, что по окончании реакции весь фосфор находится в растворе либо в виде  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , либо в виде  $\text{PO}_4^{3-}$ .
- Найдите молярную концентрацию фосфорной кислоты в использованном Мариной напитке. Если константа диссоциации кислоты  $\text{H}_3\text{A}$  является  $K$ , то при равновесии в растворе действует уравнение  $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]}$ . Константы диссоциации фосфорной кислоты первой, второй и третьей стадии равны  $K_{a1}=7,25 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{a2}= 6,31 \cdot 10^{-8}$ ,  $K_{a3}= 4,80 \cdot 10^{-13}$  соответственно.
- Найдите pH использованного Мариной напитка при условии, что только фосфорная кислота определяет уровень кислотности напитка.
- Предположим, что pH в желудке Марины составляет 3,00 и что желудочный сок является буферным раствором. В каком виде находится фосфорная кислота в желудке Марины, после того как она выпила немного Кока-Колы? Какая форма фосфорной кислоты преобладает и сколько процентов фосфорной кислоты находится в этом виде?
- Найдите, сколько граммов гидроксида кальция понадобилось бы Марине, чтобы нейтрализовать 10,0 л напитка. Предположите, что единственная происходящая реакция – это реакция между гидроксидом кальция и фосфорной кислотой. **(10)**

3. Сложные эфиры – это очень распространенный класс соединений, которые можно найти в природе. В основном они приятно пахнут, поэтому их часто можно найти во фруктах. Сложные эфиры также используют для придания нужного запаха человеческим изделиям. Например, сложный эфир **A** пахнет ромом, а сложный эфир **B** обладает запахом меда. Классически сложные эфиры получают при реакции карбоновых кислот со спиртами. В качестве катализатора обычно используют серную кислоту.



- Напишите систематические названия **A** и **B**.
- Напишите механизм получения сложного эфира **A**, используя в качестве исходных веществ соответствующие карбоновую кислоту и спирт.
- Все этапы этой реакции равновесные. Напишите как минимум две возможности для увеличения выхода продукта.

Новые сложные эфиры можно синтезировать используя уже имеющиеся. В основном для этого используют метиловые эфиры, как например, сложный эфир **B**. Новые сложные эфиры получают при реакции со спиртами. Катализатором может быть как кислота, так и основание.

- d)** Напишите механизм реакции соединения **B** с пентанолом в кислой среде.
- e)** В данном случае снова имеет место быть равновесная реакция. Исходя из этого, объясните, почему выгодно использовать метиловый эфир? **(10)**

**4.** Для защиты кротов в продаже находятся средства для их отпугивания: шарики из карбида кальция, которые при контакте с влагой в земле выделяют ацетилен, запах которого кроты не переносят.

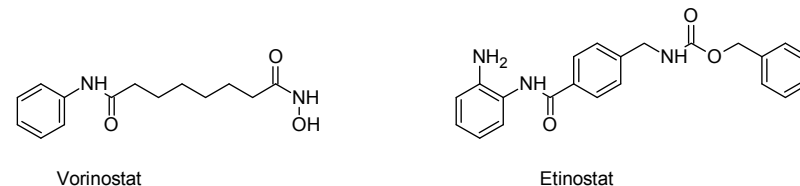
- a)** Напишите уравнение реакции карбида кальция с водой.
- b)** Рассчитайте тепловой эффект реакции, если в нору крота положили 15,0 г карбида кальция. Предположите, что весь карбид кальция прореагировал с водой. Известны тепловые эффекты приведенных ниже реакций и молярная масса карбида кальция.
- |     |  |                                     |
|-----|--|-------------------------------------|
| (1) | $\text{CaO (t)} + 3 \text{C (t)} \rightarrow \text{CaC}_2 \text{(t)} + \text{CO (g)}$  | $\Delta H_1 = 465 \text{ kJ/mol}$   |
| (2) | $2 \text{C (t)} + \text{H}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \text{(g)}$   | $\Delta H_2 = 227 \text{ kJ/mol}$   |
| (3) | $2 \text{H}_2 \text{(g)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O (v)}$ | $\Delta H_3 = -572 \text{ kJ/mol}$  |
| (4) | $2 \text{C (t)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO (g)}$                   | $\Delta H_4 = -221 \text{ kJ/mol}$  |
| (5) | $\text{CaO (t)} + \text{H}_2\text{O (v)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \text{(t)}$       | $\Delta H_5 = -65,0 \text{ kJ/mol}$ |
| (6) | $2 \text{Ca (t)} + \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow 2 \text{CaO (t)}$                 | $\Delta H_6 = -635 \text{ kJ/mol}$  |

- c)** Реакция карбида кальция экзотермическая или эндотермическая? Обоснуйте! **(10)**

**5.** Чтобы получить очень чистый металл **X** в лаборатории, его руду нагревают с двухатомным газом **A**, в результате чего образуется летучее соединение **B**. Вещество **B** отделяют и нагревают, в результате чего образуется металл **X**. Менее чистый металл можно получить несколькими способами: при реакции вещества **C** (содержание кислорода 30,0%) с газом **D** (самый легкий газ) или с твердым простым веществом **E**. При реакции с веществом **E** может образоваться газ **A**, хотя вещество **C** тоже реагирует с этим газом. В природе металл **X** встречается в том числе в составе минерала **F**, который часто называют кошачьим золотом. Существует теория, что в природе вещество **F** образуется при реакции **G** (бинарное двухатомное вещество) с газом **H** (средней силы кислота с неприятным запахом). В этой реакции образуется также газ **D**. При окислении вещества **F** кислородом образуется в качестве промежуточного продукта соль **I**. Соль **I** окисляется дальше до соли **J**.

- a)** Напишите названия и формулы веществ **A-J**.
- b)** Напишите уравнения всех упомянутых выше реакций (8 реакций). **(10)**

**6.** HDAC (деацетилаза гистонов) – это фермент, который катализирует удаление ацетильной группы ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) гистона лизина (2,6-диаминогексановая кислота) у атома азота. Находящийся в активном центре HDAC ион цинка координирует кислород карбонильной группы, облегчая удаление ацетильной группы. Гистон – это белок, который в деацетилированной форме связывается с ДНК и препятствует ее раскрытию. Однако иногда в лечебных целях необходимо увеличить степень раскрытия ДНК, поэтому ингибиторы HDAC можно использовать как лекарства. Двумя из них являются Vorinostat и Etinostat:



- a)** Нарисуйте стереохимически верную структуру ацетилированного лизина и обоснуйте, почему находящийся в составе гистона ацетилированный лизин может координировать ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$ .
- b)** Покажите, какие атомы в Vorinostat'e и Etinostat'e могут теоретически координировать находящийся в активном центре HDAC ион цинка  $\text{Zn}^{2+}$  и таким образом блокировать действие фермента.
- c)** Предложите, из каких двух молекул проще всего сложить структуру Vorinostat'a и из каких трех молекул структуру Etinostat'a. **(10)**