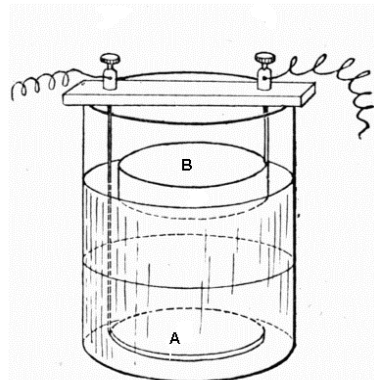


**Задания заключительного тура олимпиады по химии
2013/2014 уч. г.
12 класс**

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.

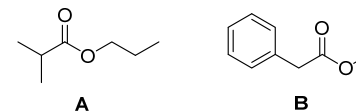
Нижний слой жидкости является насыщенным раствором соответствующего электролита (растворимость электролита при 25 °С составляет около 320 г/л). Концентрация верхнего слоя 0,01 М. Анионом находящихся в жидкостях электролитов является сульфат, катионами являются катионы соответствующих металлов (**A** 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 H_3PO_4 , либо в виде PO_4^{3-} .
- Найдите молярную концентрацию фосфорной кислоты в использованном Мариной напитке. Если константа диссоциации кислоты H_3A является K , то при равновесии в растворе действует уравнение $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$. 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.

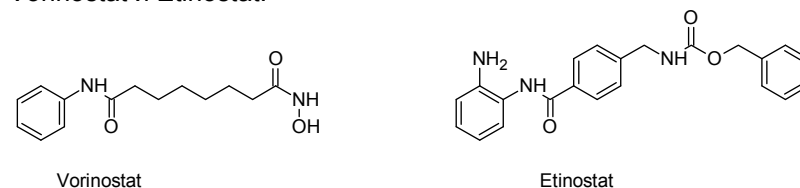
- a)** Напишите уравнение реакции карбида кальция с водой.
- b)** Рассчитайте тепловой эффект реакции, если в нору крота положили 15,0 г карбида кальция. Предположите, что весь карбид кальция прореагировал с водой. Известны тепловые эффекты приведенных ниже реакций и молярная масса карбида кальция.
- | | | |
|-----|--|-------------------------------------|
| (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 Zn^{2+} .
- b)** Покажите, какие атомы в Vorinostat'e и Etinostat'e могут теоретически координировать находящийся в активном центре HDAC ион цинка 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)**