

Задания 91-ой Санкт-Петербургской олимпиады школьников по химии

Заключительный этап. Теоретический тур

11 класс

1. К химии нередко обращаются и специалисты в других областях, например, реставраторы. В ходе их совместных исследований было, в частности, установлено, что состав белого пигмента, использованного Рембрандтом при работе над картиной «Даная», отличается от традиционного для того времени. Помимо классических для того времени **A** и **B** в его составе обнаружили значительные количества **C**. Ученые предположили, что Рембрандт намеренно добавлял в свои белила некий щелочной ингредиент, не содержащий никакого другого металла, кроме того, что содержится в **A** и **B**. Для определения состава веществ **A** - **C** навески по 1.000 г прокалили в инертной атмосфере, а полученные газообразные продукты пропустили через баритовую воду. Масса твердого остатка (он представлял собой бинарное соединение) после прокаливания (m_1), и масса образовавшегося при пропускании через баритовую воду осадка (m_2) показаны в таблице.

	A	B	C
m_1	0.8354	0.8631	0.8816
m_2	0.7385	0.5086	0.4676

Известно, что газ, вызывающий выпадение осадка с баритовой водой, имеет плотность 1.8 г/л при температуре 25 °С и давлении 1 атм. Твердый бинарный остаток после прокаливания представляет собой желтые кристаллы с параметрами ячейки $a = 0.5492$ нм, $b = 0.4497$ нм, $c = 0.5891$ нм, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 4$, плотность 10.19 кг/дм³. Определите формулы веществ **A**, **B**, **C**. Ответ подтвердите расчетом.

2. Красноватый порошок **A** массой 4.29 г растворили в селитряном спирте с образованием соединения **B** и выделением бурого газа, который в смеси с воздухом пропустили через водный раствор едкого кали. Масса раствора едкого кали увеличилась на 3.24 г. Раствор **B** в селитряном спирте окрашен в голубой цвет.

- 1) Напишите приведённых выше уравнения химических реакций.
- 2) Напишите уравнения химических реакций (там, где они идут) вещества **A**: с концентрированной серной кислотой; разбавленной серной кислотой; концентрированной соляной кислотой; водным раствором аммиака (последнюю – в инертной атмосфере и в присутствии перекиси водорода).
- 3) Реакция вещества **A** с большим избытком серной концентрированной кислоты идёт при нагревании. По окончании реакции после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры основной продукт реакции выпадает в осадок. Какого он цвета? Ответ поясните.
- 4) Предложите способ получения **A** из **B**, приведите уравнения соответствующих реакций.

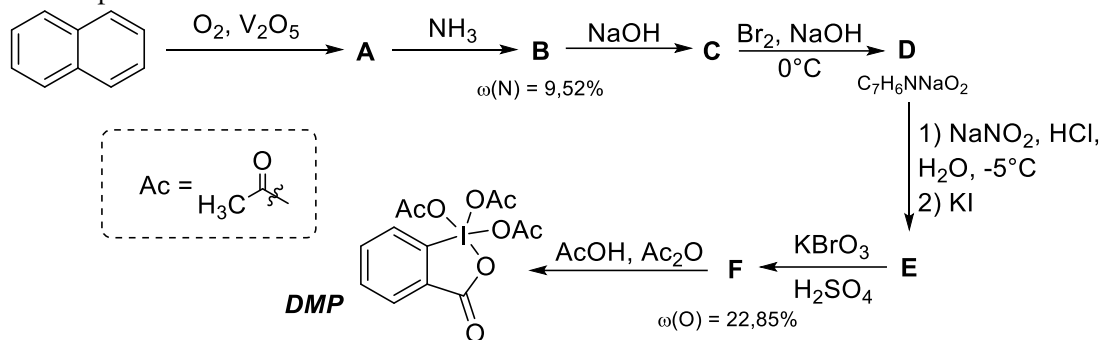
3. Простое вещество **Э** не отличается химической активностью, однако химия элемента **Э** весьма богата. Например, образуемое им бинарное соединение **A** взаимодействует с плавиковым шпатом и концентрированной серной кислотой с образованием **B**. Реакция **B** с гидридом натрия при нагревании даёт газ **C** (н. у.), который при взаимодействии с **D** даёт **E**. Вещества **D** и **E** также получают в виде смеси продуктов в соотношении 1:1 при реакции **C** с амальгамой натрия. Вещества **B** и **D** широко используются в органическом синтезе – в качестве катализатора и восстановителя соответственно. Пиролиз **C** может привести к образованию красивой симметричной молекулы **F**, дальнейшее взаимодействие которой с ацетиленом даёт вещество **G** с массовой долей $\omega(\text{Э}) = 75.02\%$. В свою очередь, нагревание **E** до ~162 °С приводит к образованию **H**. Молекула **G** имеет структуру, идентичную структуре аниона, входящего в состав соли **H**, благодаря изoeлектронности образующих фрагментов. Реакция **F** с кислородом приводит обратно к **A**.

- 1) Идентифицируйте элемент **Э**, вещества **A** – **H**. Напишите уравнения упомянутых реакций.
- 2) К какому классу соединений относится **G**?
- 3) Как из упомянутых в задаче веществ получить вещество **Э** максимальной степени чистоты?

4. При обработке сложного эфира этиленгликоля и угольной кислоты – этиленкарбоната (**A**) – хлором на свету получилась смесь веществ **B** и **C**. При дальнейшем каталитическом разложении **C**, образовалась жидкость **D** и газ **E** с плотностью по аргону 2.475. Жидкость **D** реагирует с водой, при этом образуется смесь газов **B**, **F** и **G**. При взаимодействии **D** с бутановой кислотой помимо смеси газов **B**, **F** и **G** получается жидкость **H** ($w(\text{O}) = 15.0\%$). Когда газ **E** реагирует с водой, образуется только **B** и **G**.

- 1) Определите неизвестные вещества, если в реакции получения смеси **В** и **С**, вещества **В** образовалось в 4 раза больше, а при разложении 2.26 г **С** получается 1.27 г соединения **Д** и 0.99 г **Е**. Считайте, что реакции протекают количественно. Ответ подтвердите расчетами. Агрегатные состояния чистых веществ приведены для нормальных условий.
- 2) Напишите уравнение реакции **Д** с водой и с бутановой кислотой.

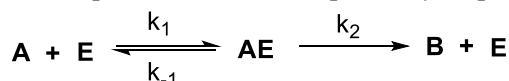
5. В 1983 году Десс и Мартин синтезировали вещество, периодинан Десса-Мартина (DMP), которое используется как реагент для мягкого окисления спиртов. Ниже приведена схема синтеза данного реагента из нафталина:



- 1) Изобразите структурные формулы **А – F**. Дополнительно известно, что соединение **Е** не содержит азот, в соединение **F** атом иода имеет валентность 5 и кратную связь с атомом кислорода.
- 2) Напишите схему реакции DMP с бутан-1-олом и бутан-2-олом.
- 3) Почему реакцию получения **Е** проводят при пониженных температурах? Напишите уравнение побочной реакции. Какое тривиальное название носит образующийся побочный продукт?

6. Сон является неотъемлемой частью нашего жизненного цикла, ведь он позволяет нам отдохнуть и набраться сил на следующий день. Также во время сна происходит выработка одного из самых важных гормонов эпифиза – мелатонина. Данный гормон является регулятором циркадного ритма живых организмов, а препараты, содержащие в своём составе мелатонин, часто употребляют люди, страдающие бессонницей.

В организме человека мелатонин вырабатывается из протеиногенной α -аминокислоты – триптофана. Одна из стадий – образование серотонина (**В**) из 5-гидрокситриптофана (**А**) – представляет собой сложную реакцию, проходящую через образование комплекса фермент декарбоксилаза (**Е**) – субстрат и описываемую уравнением Михаэлиса-Ментен. При изучении кинетики этой реакции была получена следующая зависимость скорости r_0 от концентрации субстрата:



$[\text{A}]_0$, ммоль/л	2.0	3.0	4.0	10.0	15.0
r_0 , мкг/(л·час)	122	163	196	309	354

- 1) Запишите зависимость $1/r_0$ от $1/[\text{A}]_0$ и изобразите схематически её на графике, исходя из экспериментальных данных.
- 2) Рассчитайте максимальную скорость реакции r_{max} и константу Михаэлиса-Ментен K_M .

Для справки: Уравнение Михаэлиса-Ментен: $r_0 = \frac{r_m[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_M}$, r_0 – начальная скорость реакции, r_m – максимальная скорость реакции, $[\text{S}]_0$ – начальная концентрация субстрата

Константа Михаэлиса-Ментен: $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, k_i – константы скорости соответствующих стадий процесса.