**Задание 1. «Музыкальная химия»**

*«Разум человеческий владеет тремя ключами,
открывающими всё: цифрой, буквой, нотой.
Знать, думать, мечтать. Всё в этом.»*

Виктор Мари Гюго, французский писатель

Солнечный луч, игривый и неугомонный, скользил по парте, за которой сидели Коля и Петя – Юные Химики, чьи души рвались к гармонии, но не к той, что диктовал суровый учебник сольфеджио. Монотонные гаммы, как цепь, приковывали их к стульям, а за окном... о, а за окном бушевала весна! Ласточки, словно ноты на невидимом нотном стане, выписывали виражи в лазурном небе, а воздух дрожал от аромата цветущей сирени.

— Если бы музыка была хоть чуть похожа на химию, — вздохнул Петя, глядя, как пылинки танцуют в луче света, — мы бы превращали ноты в вещества, а аккорды в реакции...

— И сочиняли симфонии из реактивов! — подхватил Коля, уже мысленно смешивая звуки, как растворы в колбе.

И тут учительница, услышав их мечтательные разговоры, улыбнулась:

— Ну что ж... если вам так не терпится услышать, как химия поёт — ступайте в лабораторию. Но чтобы к концу урока у меня были не только все реакции, но и сольфеджио анализ их звучания!

Коля и Петя знали, что ноты – как вещества, а аккорды (одновременное сочетание трёх и более музыкальных звуков) и интервалы (сочетание двух звуков) обозначают химическую реакцию между несколькими или двумя веществами соответственно. Ребята собрали в пробирке бесцветные газы «До» и «Ре», поднесли спичку — и раздался «До-Ре» резкий лающий звук!

1. Какие вещества «спели» в пробирке? Почему звук был именно таким, а не характерным «Па!» для этой реакции, проводимой в пробирке? Напишите уравнение реакции «До-Ре» если «Ре» тяжелее «До» в 16 раз, и при этом является одним из основных компонентов земной атмосферы.

Проведя целый день за мозговым штурмом, у ребят получилось написать небольшую композицию:

«Соль-Ля» → «Ре» + «?»	«До-Соль» → «Ми» + «?»	«Ре-Фа» → «Ми» + «?»
«Ля-Фа» → «Ми» + «?»	«До-Ля» → «Ми»	«Ре-Фа» → «Ми» + «?»

Все ноты «играют» в газовой фазе, но не все являются газами при н.у., «Ля» получают из «Ре», при этом других нот не требуется. Значок «?» обозначает второй продукт реакции, который не входит в состав наших семи нот, при этом в таблице все продукты указаны. Два варианта «Ре-Фа» возможны при проведении реакции в недостатке или избытке «Ре». Массовое содержание самых легких атомов в «Ми» в 1,889 раз больше, чем в «Фа». Окрашенный газ «Соль» легче «Ля», но тяжелее «Фа».

2. Напишите уравнения указанных в таблице химических реакций и формулы веществ «Ми» – «Ля».

3. Помогите Коле и Пете завершить произведение, написав формулу вещества «Си» и ещё 10 уравнений химических реакций, протекающих в водном растворе, с участием нот «До» – «Си» в качестве реагентов. Известно, что 6 из 10 этих реакций являются интервалами, при этом в качестве одного из продуктов в 6 из 10 реакций образуется «Ре» и/или желтое и/или черно-фиолетовое простое вещество. 2 аккорда и 1 интервал содержат ноту «Си», которая является бинарной калийной солью, а «Ми» играет во всех аккордах и 2 интервалах. Все аккорды в этих 10 химических реакциях содержат только 3 ноты. Ответ представьте в виде [интервалы 1 – 6]: ... ; [аккорды 7 – 10]:

Задание 2. «Химия и минералогия».

«Если на одном дыхании Вы смогли произнести пять названий минералов из этой задачи, то Вы точно станете победителем. Как минимум по ораторскому искусству.»

В надежде на то, что это поможет хорошо решить олимпиаду, школьники стараются выучить как можно больше минералогических названий. Уверены, что вам это поможет.

Юный химик-минералог обнаружил в школьной лаборатории несколько красивых минералов с подписанными названиями, но почти полностью стертыми формулами.

Минерал с названием «Абсвюрмбахит» состоит из 2 металлов из одного периода и 2 неметаллов и записан как $\text{C}_2\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_{12}$, то есть *все индексы и первые буквы* символов химических элементов находятся на своих местах. Образец этого минерала был помещен в избыток расплава гидроксида и нитрата натрия [1]. Полученный плав обработали разбавленной серной кислотой [2] – [7]. Реакции [2], [3], [4] являются кислотно-основными, в ходе [2] образуется голубой раствор, а в ходе [4] выделяется осадок. Реакции [5], [6], [7] в свою очередь являются окислительно-восстановительными, в ходе [5] в кислой среде между собой реагируют два продукта реакции [1], а в ходе [6] и [7] происходит диспропорционирование и сопропорционирование соответственно. Смесь осадков, образовавшуюся в ходе реакций [4], [6], [7] отделили. Часть этой смеси осадков растворяется при длительном кипячении с концентрированной соляной кислотой [8]. Нерастворившийся остаток белого цвета растворяется в концентрированной плавиковой кислоте с образованием комплексной кислоты [9].

Второй минерал «Бахчисарайцевит», содержит 2 s-элемента из 3 периода и является кристаллогидратом. Данный минерал имеет один тип анионов, причем количество атомов кислорода в одном анионе соответствует количеству анионов в одной формульной единице минерала, а общее количество катионов равно общему количеству кристаллизационной воды. При прокаливании этого минерала с углем выделяется простое вещество, которое при охлаждении конденсируется. Заметим, что это вещество может обладать различной окраской вследствие существования большого количества аллотропных модификаций, одна из которых образуется при конденсации паров этого вещества. При сильном и длительном нагревании Бахчисарайцевита его масса уменьшается на 18,7%.

1. Напишите уравнения реакций [1] – [9] и формулы Абсвюрмбахита и Бахчисарайцевита. Напишите формулу и название вещества, которое образуется при конденсации упомянутых паров.

Оставшиеся три минерала оказались схожи своим названием – *Андрейивановит*, *Дмитрийивановит* и ...ит, но по химическому составу они отличаются.

Андрейивановит состоит из атомов трех элементов в равном мольном соотношении. Известно, что оба металла в нем, также присутствуют в составе хромистой стали, а в ПСХЭ их разделяет всего один элемент. При сгорании небольшого образца минерала в атмосфере фтора [10] образуется летучее соединение с плотностью по воздуху равной 4,35, которое при дальнейшем нагревании разлагается [11] с образованием простого вещества и соединения, легче предыдущего в 1,43 раза.

2. Определите формулу Андрейивановита и напишите уравнения реакций [10], [11]. Чем хромистая сталь отличается от хромированной?

Дмитрийивановит также состоит из 3 элементов, но все они являются элементами главных подгрупп, при этом группы и периоды – разные. Также известно, что символы обоих металлов в этом минерале имеют одну общую букву, а массовое содержание кислорода в минерале составляет 40,49%. Минерал поместили в автоклав и растворили [12] в концентрированной серной кислоте при нагревании под давлением. Полученный раствор нейтрализовали [13] – [15] большим избытком карбоната натрия, при этом выпал осадок. Осадок отделили и поместили в дистиллированную воду. При пропускании через воду с осадком избытка углекислого газа он частично растворяется [16]. Также, осадок частично растворяется при добавлении к нему избытка натриевой щелочи [17].

Пятый минерал в коллекции отличался от остальных тем, что для него сохранилась формула – $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4, \text{S})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но стерлось название. Однако виднелась сноска, что минерал назван в честь минералога Владимира Георгиевича Иванова.

3. Определите формулу Дмитрийивановита и напишите уравнения реакций [12] – [17]. Попробуйте написать название последнего минерала, а также фамилии и имена минералогов, в честь которых названы Андрейивановит и Дмитрийивановит.

Задание 3. «Рождение искры»

С древнейших времен люди находили самые разнообразные способы добычи огня. В начале XIX века широкое распространение получили <...> спички, однако их использование было сопряжено с опасностью: они легко самовоспламенялись, а белый фосфор, входивший в их состав, вызывал тяжелые отравления у рабочих. В середине XIX века в Швеции спички сделали безопасными: белый фосфор был заменен на вещество **A**, масса 4 моль которого равна массе 1 моль белого фосфора. Коробок для спичек также подвергся модификации: одну его сторону изменили, а также стали пропитывать этим веществом (**A**).

1. Назовите вещество **A**. Заполните пропуск, обозначенный <...>, учтя, что в нём содержится название элемента, зарядовое число которого на 1 больше, чем у элемента, входящего в состав вещества **A**. Какую модификацию произвели с коробком и почему раньше эта модификация не требовалась?

Поиск ещё более удобного источника огня привёл к созданию зажигалок, принцип работы которых основан на механическом получении искры для воспламенения паров топлива – обычно сжиженного углеводородного газа.

2. Изобразите структурную формулу алкана, который является основным компонентом сжиженного газа в зажигалках, учитывая, что он содержит 2 вторичных атома углерода. Назовите данный алкан.

Прорывным в технологии зажигалок стало открытие Карла Ауэра фон Вельсбаха, который в 1903 году разработал пирофорный сплав, состоящий в основном из **Me** и железа, и назвал его *мишметаллом*. Мельчайшие частицы этого сплава, соскабливаемые стальным колесиком, мгновенно окисляются на воздухе, давая сноп искр.

Химия элемента **Me**, являющегося основой сплава, крайне интересна. Этот элемент проявляет степени окисления +3 и +4. Его соединения широко используются не только в зажигалках. Например, при прокаливании [1] кристаллического соединения **B** состава $Q_2Me(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, содержащего 26,12 масс.% элемента **Me**, образуется оксид **C** (потеря массы при прокаливании составляет 67,9 масс.%) и газ **D**, который, вызывает розовое окрашивание водного раствора фенолфталеина. Большая часть оксида **C** используется в двух отраслях: в катализаторах для очистки выхлопных газов, а также в качестве полировочного материала при производстве линз и кремниевых пластин для чипов.

C обладает интересным свойством: при нагревании в инертной атмосфере [2] он обратимо теряет кислород, образуя нестехиометрический оксид **E**, в составе которого находится Me^{+3} и Me^{+4} в соотношении 4 к 3 соответственно. Также, **E** можно получить при пропускании угарного газа над оксидом **C** при нагревании [3].

3. Определите формулы веществ **B** – **E** и напишите уравнения реакций [1] – [3], учитывая, что **Q** – двухэлементный катион. Как иначе называют *мишметалл*, учитывая состав сплава?

Простое вещество элемента **Me** получают электролизом [4] расплава его безводного хлорида **F**. При пропускании тока силой 10 кА в течение 1 часа на электродах выделяются 14,0 кг металла и 3,36 м³ (н. у.) газа **G**, имеющего резкий запах.

4. Определите формулу хлорида **F** и газа **G**. Напишите уравнение электролиза [4]. Рассчитайте выход процесса электролиза и укажите, на каких электродах происходит образование продуктов.

Некоторые современные зажигалки используют пьезоэлектрический эффект для генерации искры. Их принцип работы основан на способности некоторых кристаллов – пьезоэлектриков – создавать высокое электрическое напряжение при механическом ударе, что приводит к пробое воздушного промежутка между электродами и возникновению электрической искры, которая и воспламеняет пары топлива. В качестве пьезоэлемента чаще всего используют кристаллическое вещество **H**, которое получают спеканием оксида титана(IV) с карбонатом бария [5].

5. Напишите формулу вещества **H** и уравнение реакции [5]. Оцените напряжение (в В), которое может возникнуть на гранях кубического кристалла **H** массой 0,100 г ($\rho = 6,02 \text{ г/см}^3$) при приложении механического усилия в 100 Н. Выведите формулу, связывающую напряжение при пьезоэффекте и массу этого кристалла. Как изменится напряжение при увеличении массы кристалла в 2 раза?

Закон Фарадея: $m = \left(\frac{It}{F}\right)\left(\frac{M}{z}\right)$, где I – сила тока ($A = \text{Кл/с}$), t – время (c), M – молярная масса ($г/моль$), F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), z – число электронов, принятое или отданное одной частицей вещества в ходе восстановления или окисления. Пьезоэлектрическое уравнение: $\varepsilon \cdot E_{эл} = d \cdot \sigma$, где ε –

диэлектрическая проницаемость ($\epsilon_H = 1,77 \cdot 10^{-8} \text{ Ф/м} = 1,77 \cdot 10^{-8} \text{ Кл/(В}\cdot\text{м)}$), $E_{эл}$ – напряженность электрического поля (В/м), d – пьезоэлектрический коэффициент ($d_H \approx 190 \cdot 10^{-12} \text{ м/В}$), σ – сила, приходящаяся на единицу площади (Н/м²). Напряжение $U = E_{эл} \cdot h$, h – расстояние между гранями (м).

Задание 4. «Защита от дурака»

«Строй с умом, не будешь потом плакать»

Народная пословица

Работа химика-синтетика зачастую предполагает проведение многостадийных синтезов. Планирование таких процессов – сложная задача, причём обычно не имеющая единственного верного решения. Для соединений, содержащих относительно большое количество атомов, почти всегда можно предложить несколько вариантов синтеза. Выбор оптимального способа получения определяется совокупностью факторов, включая доступность и стоимость исходных веществ, выход продуктов на каждой стадии, расход растворителей и реагентов, их токсичность, требования безопасности, а также временные и трудовые затраты.

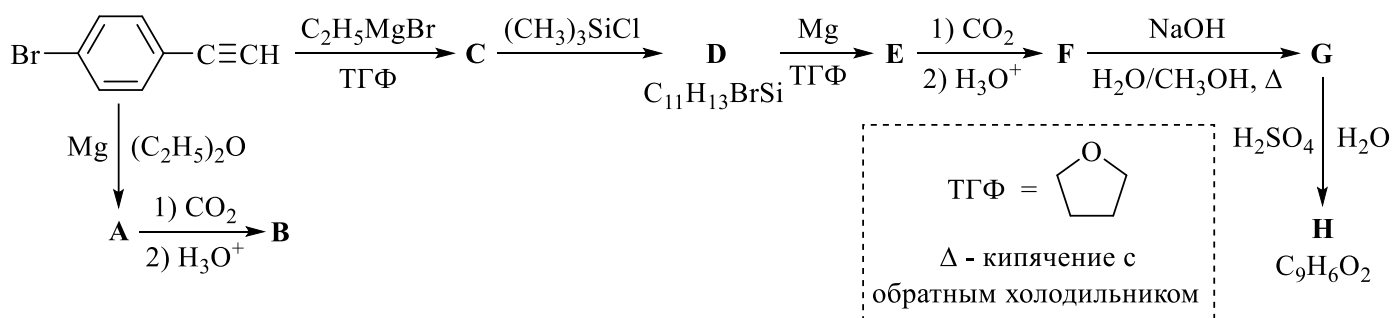
На сегодняшний день разработаны специальные подходы, позволяющие найти наиболее рациональный путь синтеза путём логических рассуждений. Эти подходы включают использование тех или иных стратегических линий, одна из которых – использование защитных групп для определенных функциональных групп, присутствующих в молекуле.

Введение защитной группы в молекулу часто подразумевает увеличение числа стадий синтеза, но при этом позволяет значительно увеличить выход целевого продукта. Предположим, что стадия некоторого синтеза без использования защитной группы протекает с выходом 25%, а с использованием – 75%, при этом стадии установки и снятия защиты протекают с выходом 85% каждая.

1. Во сколько раз увеличится выход целевого соединения в ходе такого синтеза?

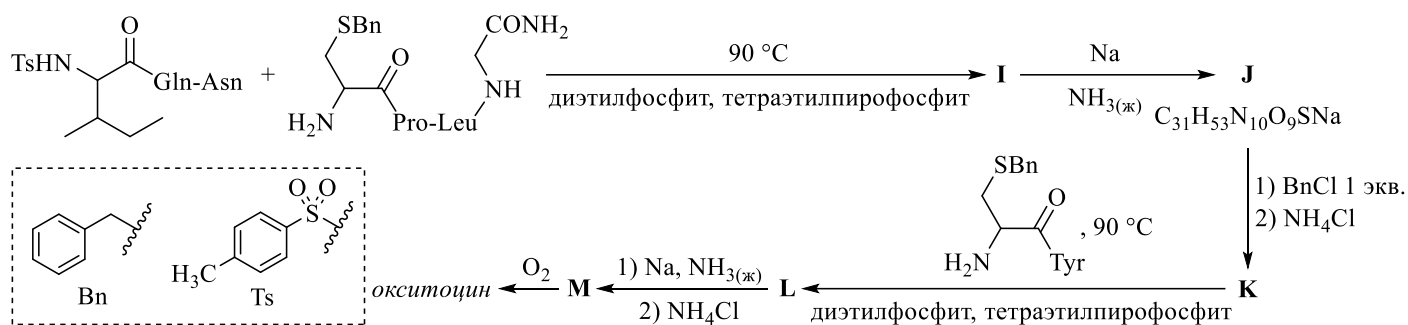
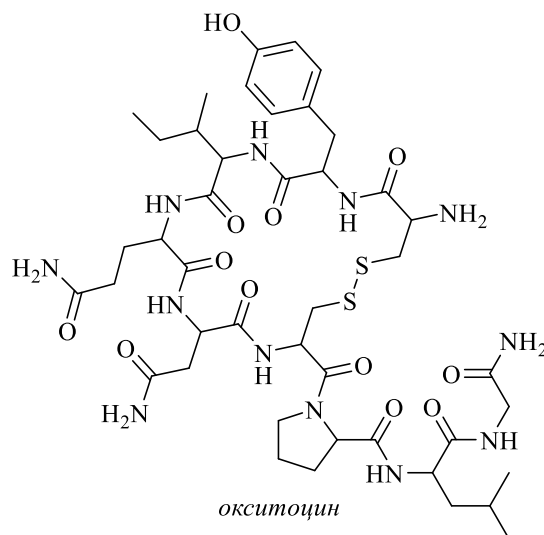
Повышение выхода синтезов с использованием защитных групп обусловлено предотвращением нежелательных побочных процессов, причем в большинстве случаев такие процессы приводят к полному превращению реагента в побочный продукт и дальнейшему выливаю реакции смеси в канистру с наклейкой «слив органики».

Например, использование магнийорганических соединений «напрямую» для превращения (4-бромфенил)ацетилена в 4-этинилбензойную кислоту (вещество **Н**) невозможно, поскольку фрагмент $\equiv\text{C}-\text{H}$ обладает относительно высокой кислотностью, в результате чего продуктом такого «прямого» синтеза будет не вещество **Н**, а его изомер **В** – фенилпропиоловая кислота. В то же время использование триметилсилильной защитной группы позволяет осуществить нужное превращение, хоть и в большее число стадий.



2. Изобразите структурные формулы веществ **A–H**.

Защитные группы оказываются незаменимыми в процессе химического синтеза полипептидов, к которым принадлежит большое количество биологически активных молекул, в частности гормонов. Первый синтез полипептидного гормона был осуществлён американским химиком Винсентом дю Виньо, за что 70 лет назад он был удостоен Нобелевской премии по химии. Целевым веществом в синтезе дю Виньо был *окситоцин*; сначала группа дю Виньо расшифровала химическую структуру *окситоцина* (см. структуру справа), затем спустя 10 лет кропотливой работы им удалось осуществить химический синтез окситоцина – это было выдающимся достижением в деле органического синтеза и биомедицины. Схема этого синтеза представлена ниже; ряд аминокислот (Gln, Asn, Pro, Leu, Tyr) для Вашего удобства в структурных формулах сокращён.



3. Используя приведённые схему синтеза и структуру *окситоцина*, изобразите структурные формулы аминокислот Gln, Asn, Pro, Leu, Tyr. Изобразите структурные формулы диэтилфосфита и тетраэтилпирофосфита.

4. Изобразите структурные формулы веществ I–M; **обязательно** используйте приведённые в схеме сокращения аминокислотных остатков, а именно, Gln, Asn, Pro, Leu, Tyr.

Примечание: трёхбуквенные обозначения аминокислотных остатков в середине цепи следует понимать как фрагменты $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$, а на конце цепи – как $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{COOH}$. В структуре Pro вместо $-\text{NH}-$ присутствует фрагмент $-\text{NR}-$.