

**Олимпиадные задания**  
**Заключительного тура Всероссийского конкурса научных работ**  
**школьников Юниор-2013 года**  
**по химии**

**Олимпиадное задание заключительного тура для школьников 11 класса, 2013 г.**

1. Какую форму имеют молекулы  $\text{XeF}_4$  и  $\text{SiF}_4$ ? Ответ обоснуйте.
2. К йодиду серебра добавили растворы: а)  $\text{KCN}$  и б)  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В каком из реактивов осадок растворится? Напишите уравнение этой реакции. Ответ мотивируйте. Эти же реактивы были добавлены к хлориду серебра. Осадок  $\text{AgCl}$  растворился в обоих случаях. Напишите уравнения реакций. Объясните, с чем связана различная растворимость  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgI}$  в этих реакциях. Ответ мотивируйте, используя необходимые справочные данные.
3. При электролизе (сила тока 8 А) в течение 1ч 10 мин 5 % раствора хлорида калия (плотность раствора 1,05 г/мл) объемом 100 мл на инертном аноде выделилось 2,34 л газов (н.у.). Вычислите массовые доли растворенного вещества в образовавшемся после электролиза растворе.
4. Для устойчивого горения пиротехнической смеси ( $\text{KClO}_3 + \text{C}$ ) без доступа воздуха необходимо, чтобы на 1 г этой смеси исходных веществ выделялось не менее 1,5 кДж теплоты. Энтальпия сгорания угля равна  $-394$  кДж/моль. Энтальпия реакции:  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 1,5\text{O}_2$  равна  $-48$  кДж на 1 моль  $\text{KClO}_3$ .  
Вычислите минимальную массу (г) угля (допустимо считать его чистым углеродом), которую нужно добавить к 100 г хлората калия для устойчивого горения смеси.

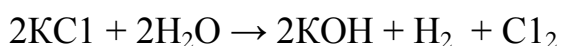
**Ответы и решения**

1. У атома кремния четыре электрона на внешнем уровне ( $3s^23p^2$ ), которые образуют четыре связи с атомами фтора. Поскольку отталкивание связующих электронных пар одинаково, молекула  $\text{SiF}_4$  – тетраэдр. К тому же результату приводит концепция гибридизации атомных орбиталей. У атома ксенона

( $5s^25p^6$ ) в связь вступают четыре электрона в возбужденном состоянии атома, а две неподеленные пары остаются. Поскольку отталкивание у связующих электронных пар и двух неподеленных пар различно, можно предположить, что форма молекулы с неподеленными парами  $XeF_4$  – октаэдр (неподеленные электронные пары расположены на вертикальных осях октаэдра) и форма молекулы без учета неподеленных пар – плоский квадрат.

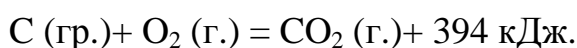
2. Иодид серебра растворится в растворе KCN с образованием прочного комплексного соединения  $K_3[Ag(CN)_4]$   $K_3[Ag(CN)_4]^{3-} = 3,8 \cdot 10^{-20}$ . Различная растворимость AgCl и AgI в растворах KCN и  $NH_4OH$  зависит от величины произведения растворимости этих солей и величин констант нестойкости комплексов. Процесс возможен только в направлении образования более прочного соединения.

3. В процессе электролиза образуется раствор KOH.



Раствор KOH с массовой долей примерно 4 %.

4. Термохимическое уравнение реакции горения угля:



При сгорании 1 моль (соответственно 12 г) углерода выделяется 394 кДж теплоты. Для достижения устойчивого горения надо взять  $x$  г угля, тогда масса пиротехнической смеси будет составлять:

$$m = 100 + x.$$

При горении  $x$  г углерода выделяется  $(394 \cdot x / 12)$  кДж.

При разложении 100 г  $KClO_3$  выделяется  $(48 \cdot 100 / 122,5)$  кДж.

Отсюда следует, что при горении смеси массой  $m = (100 + x)$  выделится:  $((394 \cdot x / 12) + (48 \cdot 100 / 122,5))$  кДж.

По условию для устойчивого горения необходимо, чтобы на 1 г смеси выделялось не менее 1,5 кДж. Из получившегося уравнения:

$$[(394 \cdot x / 12) + (48 \cdot 100 / 122,5)] / (100 + x) = 1,5$$

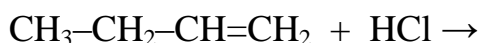
находим, что  $x = 3,54$  г.

Ответ. К 100 г хлората калия необходимо добавить 3,54 г угля.

**Олимпиадное задание заключительного тура для школьников 10 класса,  
2013 г.**

1. Через герметичный и очень прочный сосуд («бомбу»), полностью заполненный подкисленной водой, пропустили электрический ток. Какое давление развилось бы в «бомбе» при полном разложении воды?

2. Определите, в какой из реакций хлороводород будет присоединяться к непредельному соединению вопреки правилу Марковникова. Запишите уравнения всех реакций:



3. Смесь двух предельных газообразных углеводородов (при 20° С), имеющая относительную плотность по водороду 15, реагирует с хлором на свету и образует смесь только двух моноклорпроизводных. Определите качественный состав смеси и объемные доли компонентов.

4. Определить количество теплоты, выделившейся при сгорании 1 л пентангексановой смеси (плотность по водороду  $D_{\text{H}_2} = 38,8$ ). Теплота сгорания пентана  $\Delta H_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = -3482,6$  кДж/моль, а гексана  $\Delta H_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = -4130,07$  кДж/моль.

**Ответы и решения**

1. 1867 атм (пренебрегаем растворимостью газов  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ )

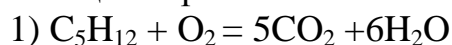
2. В реакции С

3. Задача имеет несколько решений. Один из вариантов: Метана 75%, непентана 25%. Возможны варианты с предельными циклическими углеводородами, т.к. в условии нет уточнения, что рассматриваются только ациклические предельные углеводороды.

4.  $M$  смеси =  $38,8 \cdot 2 = 77,6$  г/моль.  $M$  пентана =  $72$  г/моль.  $M$  гексана =  $86$  г/моль.

В одном моль смеси  $x$  моль  $C_5H_{12}$  и  $(1-x)$  моль  $C_6H_{14}$ . Тогда  $72x + 86(1-x) = 77,6$ . Отсюда  $x=0,6$  моль;  $(1-x) = 0,4$ .

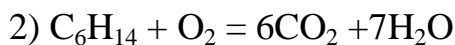
Реакция горения:



$$22,4\text{л} - (-3482,6\text{кДж})$$

$$0,6\text{л} - \Delta H_1$$

$$\Delta H_1 = -93,26\text{кДж}$$



$$22,4\text{л} - (-4130,07\text{кДж})$$

$$0,4\text{л} - \Delta H_2$$

$$\Delta H_2 = -73,75$$

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = -167,01\text{кДж}$$

**Ответ:** выделится  $167,01$

**Олимпиадное задание заключительного тура для школьников 9 класса, 2013 г.**

1. 1000 г вещества содержат 0,548 г электронов. Определить формулу вещества. Масса электрона равна  $1/1823$  а.е.м.

2. Два кубика одинакового размера, один из которых изготовлен из алюминия, а другой из магния, растворили в соляной кислоте. Объем водорода, выделившегося в первом случае, оказался в 2 раза больше, чем во втором случае. Какова плотность Mg, если плотность Al  $2,7 \text{ г/см}^3$ .

3. На промышленном предприятии был проведен анализ воздуха с целью определения содержания в нем сероводорода. Для этого 110 л загрязненного сероводородом воздуха при  $17^\circ \text{C}$  и давлении 1 атм пропустили через раствор перманганата калия, подкисленный серной кислотой. В результате реакции было восстановлено 0,346 г  $\text{KMnO}_4$ . Каково процентное (по объему) содержание сероводорода в воздухе и насколько эта концентрация опасна для работающих и насколько она превышает допустимую для предприятий (0,01 мл/л)?

4. Определите какую среду (кислую или щелочную) имеют водные растворы  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Используйте справочные данные: константа ионного произведения воды  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$  и константы диссоциации  $\text{H}_3\text{PO}_4$

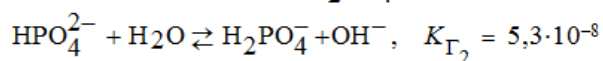
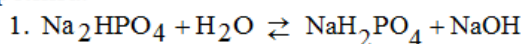
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Кд1	Кд2	Кд3
	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$

## Ответы и решения

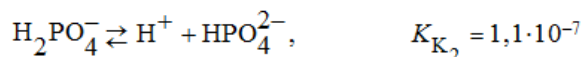
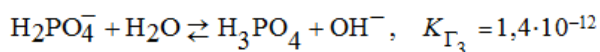
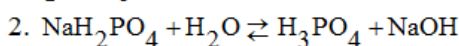
1.  $n(e) = 0,548 / (m(e) \cdot N_A) = 0,548 \times 1823 / 1,6605655(86) \cdot 10^{-24} \text{ г} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ г} = 1000$  моль электронов. Следовательно и 1000 моль протонов или 1000 г протонов, а так как масса образца равна 1000 г (то в веществе нет нейтронов) это водород  $\text{H}_2$

2. В 1 л воздуха находится 1,1 мл сероводорода, процентное (по объему) содержание сероводорода в воздухе 0,11 %. Концентрация сероводорода в воздухе более чем в 100 раз превышает допустимую норму.

3. *Решение.* Для определения характера среды при растворении фосфатов и гидрофосфатов в воде необходимо учесть конкурирующие процессы: диссоциацию и гидролиз анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , а для этого сопоставить соответствующие значения констант диссоциации кислотных остатков и гидролиза.



$K_{\Gamma_2} > K_{\text{K}_3}$ , из-за преобладающего процесса гидролиза  $\text{pH} > 7$ .



$K_{\text{K}_2} > K_{\Gamma_3}$ , из-за преобладающего процесса диссоциации  $\text{pH} < 7$ .

4. плотность магния  $1,8 \text{ г/см}^3$



**Тезисы работ победителей  
Конкурса «Юниор»-2013 по химии (11 класс)**

## Структура О-специфического полисахарида *Escherichia coli* O36

Евгения Александровна Левина<sup>1</sup>, Ольга Геннадьевна Овчинникова<sup>2\*</sup>, А. В. Перепелов,  
А. С. Шашков, Ю. А. Книрель

<sup>1</sup>ГБОУ лицей №1303, 111033, Таможженный пр., д. 4, Москва, Россия — 11 класс

<sup>2</sup>Институт Органической Химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Липополисахарид (ЛПС, эндотоксин) является важным компонентом клеточной оболочки грамотрицательных бактерий. Эндотоксическая активность ЛПС определяется липидной частью – липидом А, который погружен в наружную мембрану и выступает в роли якоря, удерживающего за счет гидрофобных взаимодействий молекулу ЛПС на поверхности клетки. Полисахаридная цепь ЛПС (О-полисахарид, О-антиген) присоединяется к липиду А через олигосахарид, называемый кором, и ориентирована в сторону окружающей среды. Химическая структура О-полисахарида определяет специфичность иммунного ответа организма хозяина на инфицирующий микроорганизм, что широко используется для серотипирования штаммов бактерий и серодиагностики.

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) отличается большим разнообразием О-антигенных форм, которое, как предполагают, способствует адаптации бактерии в различных экологических нишах [1]. Строение О-полисахаридов *E. coli* активно изучается и к настоящему времени установлены структуры более 130 из общего числа 186 О-серогрупп. Настоящая работа посвящена структурному анализу ранее неисследованного О-полисахарида *E. coli* O36.

ЛПС выделяли из сухих бактериальных клеток водно-фенольной экстракцией [2] и расщепляли мягким кислотным гидролизом по кислотолabile связи между липидом А и кором. После отделения осадка липида А центрифугированием водорастворимый углевод-содержащий супернатант фракционировали гель-хроматографией на колонке с гелем Sephadex G-50, получая высокомолекулярный О-полисахарид.

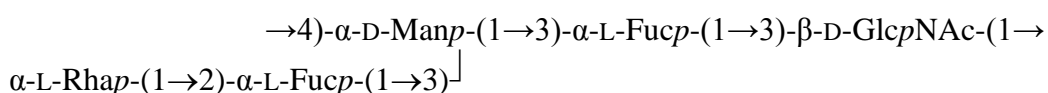
Основным подходом к структурному анализу О-полисахарида была комбинация спектроскопии <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР высокого разрешения и химических методов анализа. Полный кислотный гидролиз полисахарида с последующей конверсией высвободившихся моносахаридов в ацетаты полиолов и анализом методом ГЖХ выявил наличие 6-дезоксимааннозы (рамнозы, Rha), маннозы (Man), 6-дезоксигалактозы (фукозы, Fuc) и N-ацетилглюкозамина (GlcNAc) (содержание Fuc в два раза превышало содержание остальных моносахаридов). D-Конфигурация Man и GalN и L-конфигурация 6-дезоксисахаров была установлена методом ГЖХ ацетилированных (S)-2-октил гликозидов. ГЖХ/МС анализ частично метилированных ацетатов полиолов, полученных из метилированного О-

полисахарида, выявил терминальную 6-дезоксигексозу, 2- и 3-замещенные 6-дезоксигексозу, 3,4-дизамещенную гексозу и 3-замещенный гексозамин.

Полная структура О-полисахарида была установлена методом спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР проводилось с помощью двумерной гомоядерной спектроскопии  $^1\text{H}, ^1\text{H}$  COSY, TOCSY и гетероядерного эксперимента  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  HSQC, коррелирующего химические сдвиги атомов углерода и присоединенных к ним протонов. Последовательность моносахаридных остатков определяли с помощью двумерного эксперимента ядерного эффекта Оверхаузера (ROESY), коррелирующего химические сдвиги сближенных в пространстве протонов соседних моносахаридных остатков. С этой целью также использовали эксперимент  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  HMBC, коррелирующий химические сдвиги атомов углерода и присоединенных к ним протонов.

Дополнительное подтверждение структуры было получено путем селективного расщепления О-полисахарида, для которого был использован распад по Смитсу. Распад по Смитсу включал исчерпывающее периодатное окисление ПС, боргидридное восстановление образующегося полиальдегида в соответствующее полигидроксильное производное и его избирательный гидролиз по ацетальным связям окисленных моносахаридов. В результате произошло отщепление боковой цепи О-полисахарида и получен линейный полисахарид, построенный из трисахаридных повторяющихся звеньев. Его структура была установлена методом спектроскопии ЯМР аналогично структуре О-полисахарида.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что О-полисахарид *E. coli* O36 имеет следующую структуру:



Данные о структуре вносят вклад в создание молекулярной основы серологической классификации штаммов кишечной палочки, необходимой для серодиагностики и эпидемиологического мониторинга.

#### Список литературы

- [1] Stenutz R, Weintraub A, Widmalm G. The structures of *Escherichia coli* O-polysaccharide antigens // *FEMS Microbiol Rev*, **2006**, 30, 382-403.
- [2] Westphal O, Jann K. Bacterial lipopolysaccharides. Extraction with phenol-water and further applications of the procedure // *Methods Carbohydr Chem*, **1965**, 5, 83-91.