

Задание теоретического тура РХО – 2017 для 11 класса
(Время на выполнение 300 минут). 70 баллов.

№11-1-2017 РХО. Иодид-ионы. 4 баллов.

Пункт	1.1.	1.2.	1.3.
Баллы	1	1,5	1,5

Важным способом качественного определения наличия ионов свинца(II), также как и иодид-ионов является получение жёлтого осадка PbI_2 . Произведение растворимости этой соли равно $8,30 \cdot 10^{-9}$.

1. Определите молярные концентрации ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе PbI_2 .

Для проведения тестового анализа был приготовлен раствор иодида калия (раствор А) с концентрацией 0.100 М. Теперь необходимо приготовить раствор нитрата свинца (раствор В) нужной концентрации при объеме раствора 100 мл.

2. Рассчитайте минимальную массу нитрата свинца (II), необходимую для приготовления раствора, чтобы выпал осадок при сливании двух растворов. Считайте, что их объемы равны.

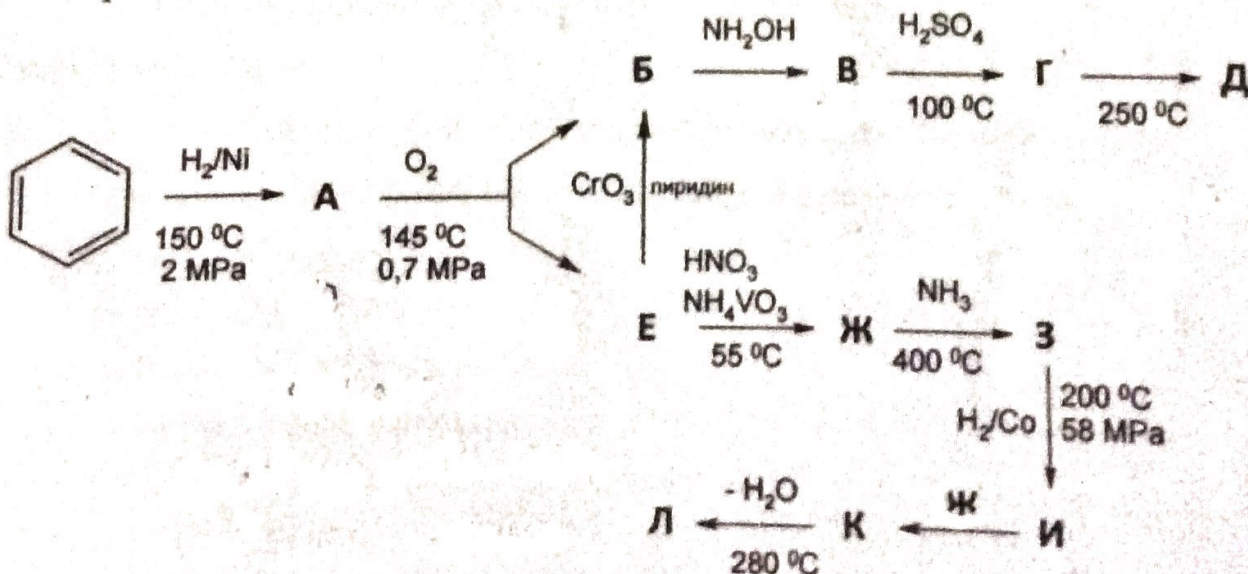
Твердый PbI_2 был добавлен в раствор 0.1 М иодида натрия.

3. Используя нужные упрощения, рассчитайте концентрацию Pb^{2+} в этом растворе.

№11-2-2017 РХО. 6 баллов.

Вещества	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К	Л	□
баллы	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	6

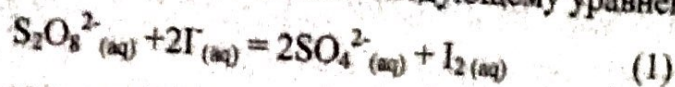
Расшифруйте следующую цепочку превращений. Напишите структурные формулы соединения А-Л. При сжигании 1.000 г органического вещества Г образуется 2.337 г. CO_2 , 0.876 г. H_2O и 0.124 г. N_2 . Полимеры Д и Л являются изомерами.



№11-3-2017 РХО. 7 баллов.

Пункт	3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.1.5	3.1.1	3.2.2	3.2.3	□
Баллы	0,5	1	1	1	1,5	1	0,5	0,5	7

Реакция окисления иодид-ионов (I⁻) пероксодисульфат-ионами (S₂O₈²⁻), протекающая согласно следующему уравнению:



имеет второй порядок реакции и высокую энергию активации.

Используя приведенные ниже справочные данные, ответьте на следующие вопросы:

1. Для уравнения реакции (1):

- i. Предложите причину высокой энергии активации;
- ii. Рассчитайте стандартный потенциал ячейки E⁰ для реакции;
- iii. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса ΔG⁰ реакции;

iv. Рассчитайте значение ΔG⁰(I_{2(aq)});

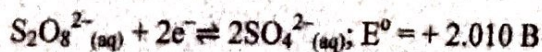
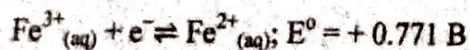
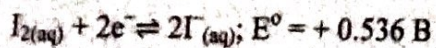
v. После проведения серии экспериментов при различных температурах было получено линейная зависимость $\lg k = f(1/T)$. Тангенс угла наклона оказался равен -9,76 * 10³ К. Рассчитайте энергию активации реакции.

2. Скорость реакции (1) может быть увеличена при добавлении ионов Fe³⁺ в качестве катализатора. В этом случае реакция протекает в два этапа.

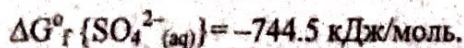
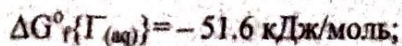
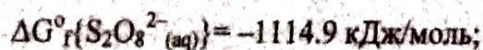
i. Напишите уравнения взаимодействия для каждой стадии в правильном порядке.

ii. Чему равна энергия Гиббса ΔG⁰ для суммарной катализируемой реакции?

iii. Как изменится энергия активации реакции при добавлении катализатора?



Стандартные энергии Гиббса образования:



№11-4-2017 РХО. 9 баллов.

пункт	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	□
баллы	1	1,5	2	1,5	1	0,5	1,5	9

Кинетика

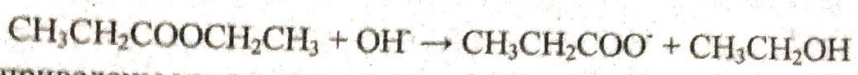
1. Немного фантазии

Некие археологи обнаружили древний артефакт, который необходимо исследовать на наличие редкого радиоактивного элемента. Однако времени не так много. Они должны успеть привезти находку в лаборатории до тех пор, пока не более 85% элемента распадётся. Распадается элемент согласно уравнению первого порядка, а время полураспада равно 13 часам.

i. Сколько времени у археологов?

2. Ближе к жизни

Этиловый эфир пропановой кислоты гидролизуеться в щелочной среде согласно уравнению:



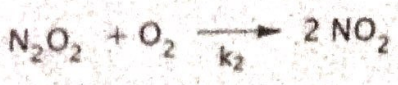
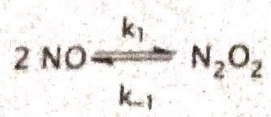
В таблице приведены начальные условия для трех экспериментов:

Эксперимент	[Эфир] (моль/л)	[OH ⁻] (моль/л)	v (ммоль/л·сек)
1	0.0450	0.300	1.09
2	0.0900	0.300	2.15
3	0.0900	0.150	1.11

i. Напишите выражение для скорости реакции и определите значение константы скорости.

3. Оксиды азота

Реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ в газовой фазе протекает согласно следующему механизму:



где $k_1 \approx k_{-1} \gg k_2$.

i. Напишите выражение для скорости реакции образования NO_2 в виде

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k \cdot [\text{NO}]^a \cdot [\text{O}_2]^b \cdot [\text{NO}_2]^c$$

и определите a, b и c.

4. Выражение скорости реакции можно также написать в виде:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_3 \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

Это выражение может быть упрощено, если в начале NO будет вдвое больше O_2 , т.е. $[NO]_0/[O_2]_0 = 2:1$

i. Покажите, что выражение скорости реакции будет в виде: $\frac{d[O_2]}{dt} = -k'_3 \cdot [O_2]^2$ и определите соотношение k_3 и k'_3 . Чему равен x ?

5. Проинтегрируйте выражение, полученное в предыдущем пункте, и покажите, что концентрация O_2 со временем меняется согласно:

$$\frac{1}{[O_2]^2} = \frac{1}{[O_2]_0^2} + 2 \cdot k'_3 \cdot t$$

6. Для изучения кинетики реакций, проходящих в газовой фазе измеряют давление газа, которое меняется со временем. Давление кислорода может быть выражено:

$$p(O_2) = p_{\text{общее}} - \frac{2}{3} p_{\text{общее}}$$

Вместо $[O_2]$ в моль/л, можете пользоваться $p(O_2)$ в Па, которое может быть выражено через концентрацию.

i. Напишите выражение, связывающее молярную концентрацию газа с его парциальным давлением.

7. В таблице приведены кинетические данные для смеси NO и O_2 в соотношении 2:1. Измерено при 298 К:

t (сек)	0	60	120	180	240	300
$P_{\text{общее}} \times 10^{-4}$ (Па)	1.350	1.105	1.060	1.030	1.015	1.005
$p(O_2) \times 10^{-4}$ (Па)						
$1/p^2(O_2) \times 10^8$ (Па ⁻²)						

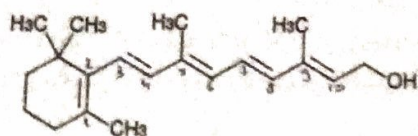
i. Заполните пустые клетки и покажите графически, что выражение скорости реакции в пункте 5 правильно. Рассчитайте k'_3 .

№11-5-2017 РХО. Сопряженные молекулы в красках и биологических соединениях. 8 баллов.

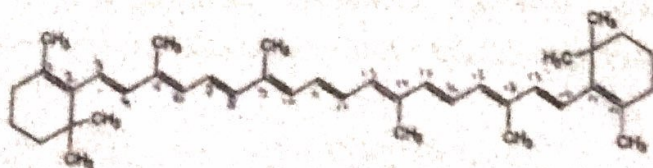
пункт	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	□
баллы	1,5	1,5	1,5	1	1,5	1	8

Органические молекулы с сопряженными двойными связями обладают рядом интересных свойств. Имеющие в своей структуре чередующиеся простые и двойные связи такие соединения способны поглощать видимый и ультрафиолетовый излучения. Такая структура характерна многим краскам. Свойства этих молекул могут быть примерно описаны моделью частицы в ящике, в которой предположительно отсутствуют взаимодействия между электронами, а потенциальная энергия по цепи принимается постоянной и потенциальная энергия вне цепи – бесконечной. Предположим, что длина потенциальной ямы равна Nd , где N – число атомов углерода в цепи и d – половина суммы длин простой и двойной углерод-углеродных связей. Длина простой углерод-углеродной связи равна 1.54 \AA , а длина двойной углерод-углеродной связи равна 1.32 \AA .

1. Напишите уравнение для уровня энергии электрона данной потенциальной яме. в
2. Напишите уравнение волновой функции электрона данной потенциальной яме. в
3. Напишите уравнение для частоты света, необходимой для перехода с ВЗМО на НСМО.
4. Определите длину волны света при переходе электрона с ВЗМО на НСМО для бутадиена.
5. Структура витамина А приведен ниже. приведен ниже.



- Определите длину волны света для первого перехода в витамине А.
6. Структура бета-каротина приведен ниже. Определите длину волны света для первого перехода в бета-каротине.



№11-6-2017 РХО. Кристаллы полимеров. 7 баллов.

пункт	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	□
баллы	1	1,5	1	1,5	2	7

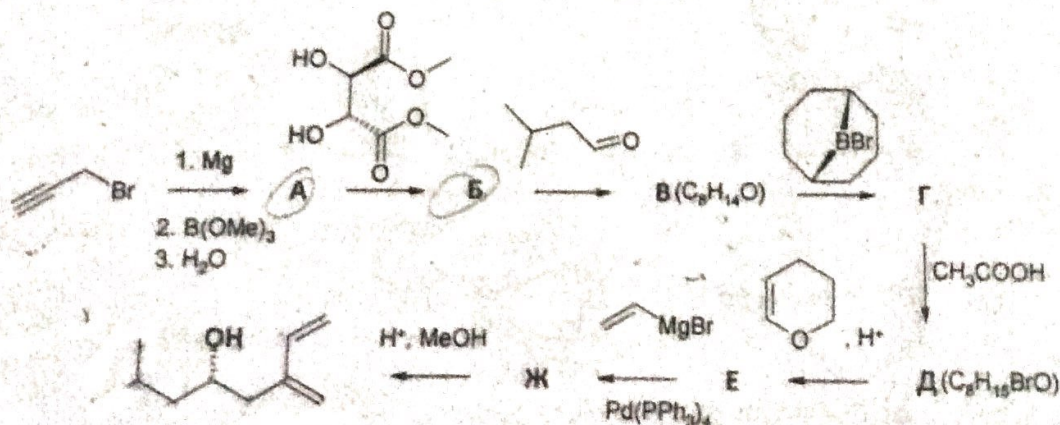
Полимеры принимают молекулярную кристаллическую структуру. В такой структуре, полимеры упаковываются также, как и ионные соединения, только в виде свернутых в клубок витков вместо ионов.

- Посчитайте энтропию реакции полимеризации поливинилхлорида, если энергия двойной углерод-углеродной связи равна 680 кДж/моль, а энергия простой углерод-углеродной связи – 370 кДж/моль.
- Образец полимера имеет среднюю степень полимеризации (n) равную 750. Определите среднюю длину клубка полимера по формуле $L = l\sqrt{2n}$, где L – средняя длина клубка, l – длина связи углерод-углерод и n – средняя степень полимеризации. Длину углерод-углеродной связи примите равной 0.154 нм.
- Рассчитайте среднюю длину полностью разматанного полимера (L_{ext}).
- Посчитайте число атомов углерода и атомов водорода в кристаллической ячейке полиэтилена с параметрами 0.255 нм × 0.494 нм × 0.741 нм. Примите, что плотность данной кристаллической структуры равна 0.9979 г/см³.
- Белки – это биологически полимеры, которые могут принимать глобулярную структуру, схожую с клубком. Предположим, у нас есть белковое соединение типа АВ, где А – это глобулярный белок А, а В – это глобулярный белок В. Обнаружено, что данный белок принимает структуру хлорида натрия. Рассчитайте долю занятого пространства в кристаллической ячейке данного белкового соединения АВ, если радиус глобулярного белка А составляет 0.78 нм, а радиус глобулярного белка В – 1.32 нм.

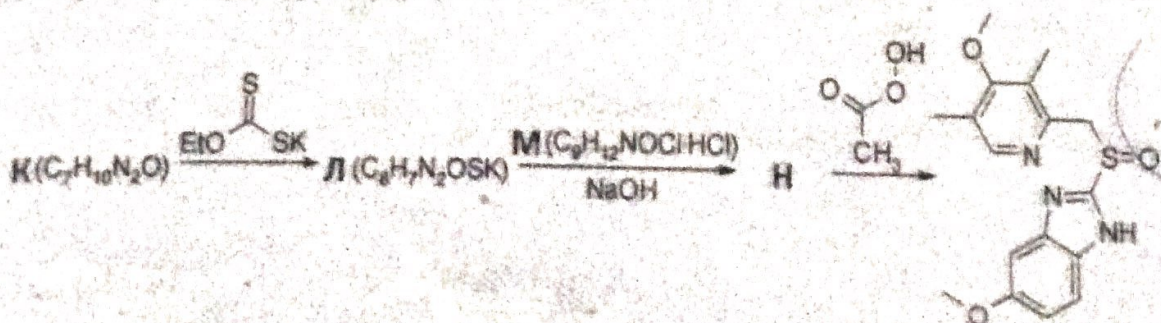
№11-7-2017 РХО. 7 баллов.

Вещества	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	К	Л	М	Н	□
Баллы	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	7

А) Напишите структурные формулы А-Ж.



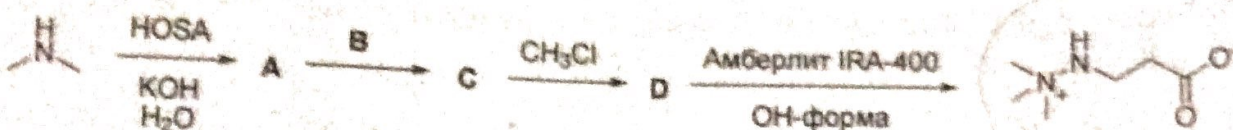
Б) Определите структурные формулы К-Н.



№11-8-2017РХО. 8 баллов.

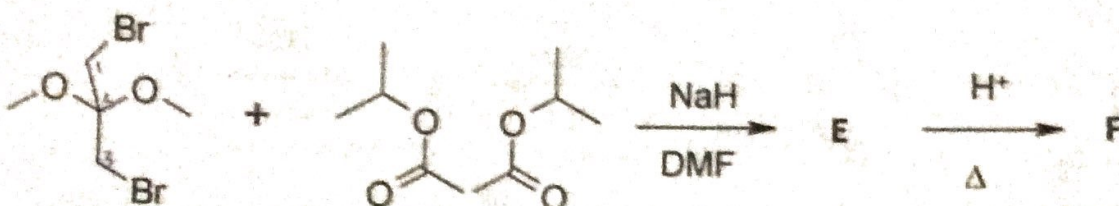
Вещества	A	B	C	D	E	F	G	H	I	M	N	Σ
Баллы	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	8

А) Расшифруйте вещества А-Д.

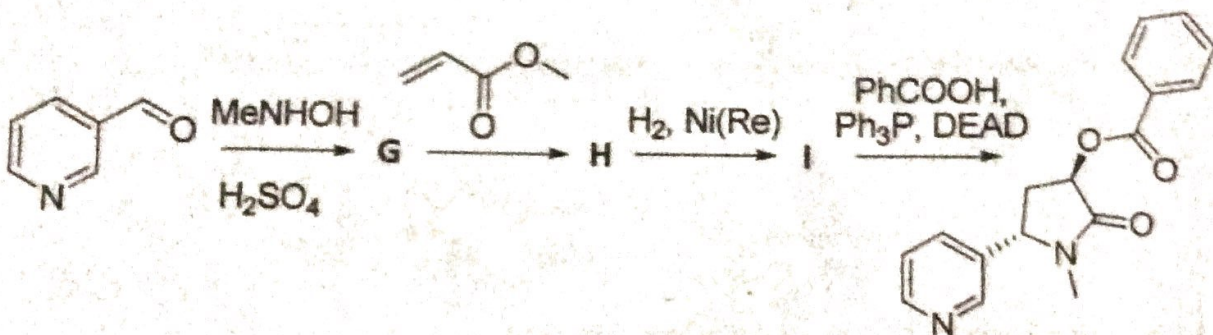


HOSA – гидросиламин-О-сульфоуксусная кислота

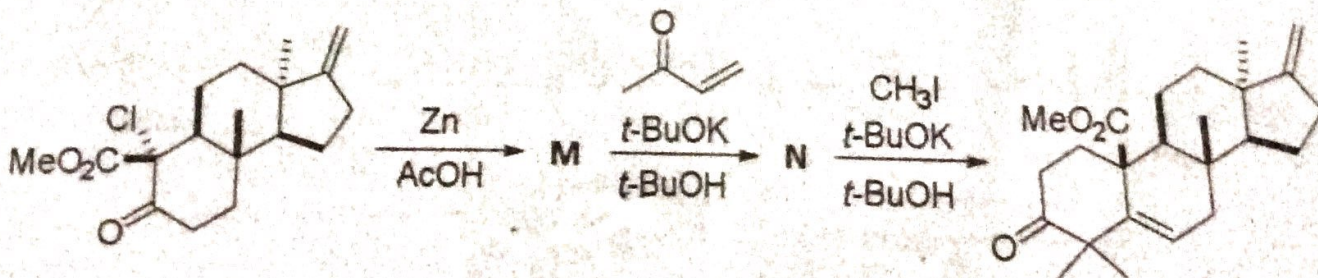
Б) Найдите соединения Е, F.



В) Определите структурные формулы G-I.



Г) Напишите структурные формулы M-N.

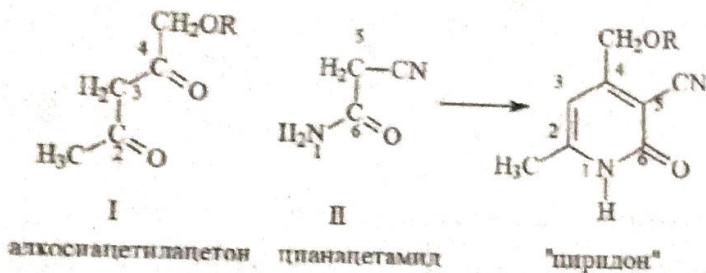


№11-9-2017РХО. 6баллов. Оксиметилпиридиновые витамины

(витамин В₆)

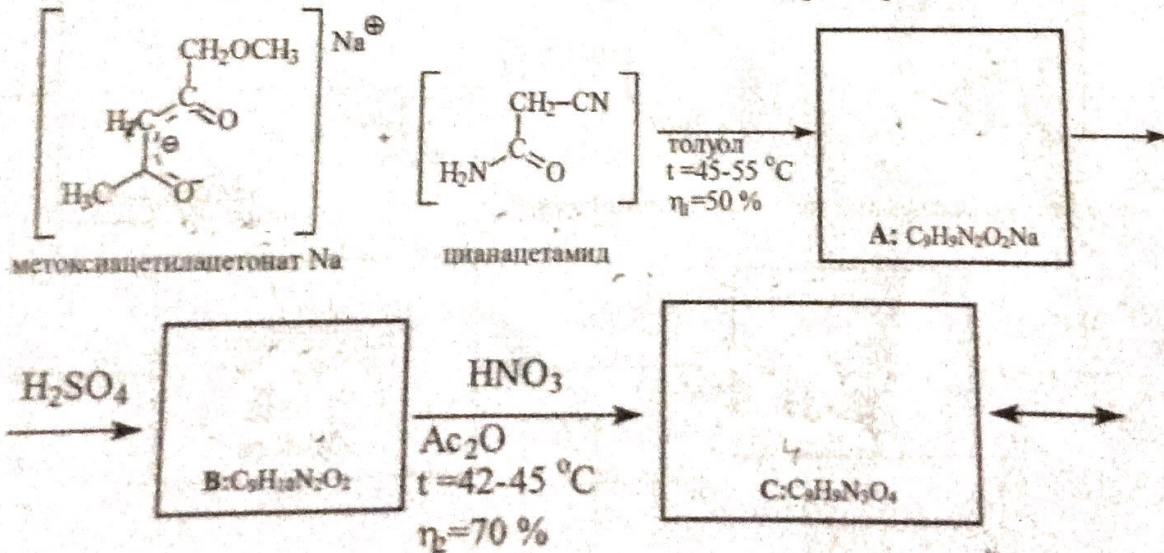
Вещества	A	B	C	D	E	F	G	H	
Баллы	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	6

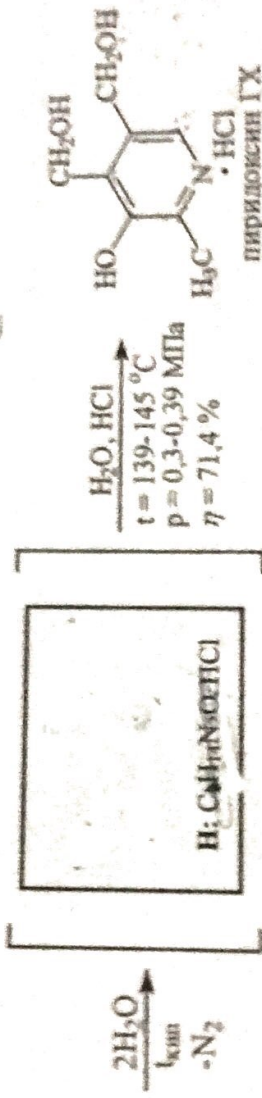
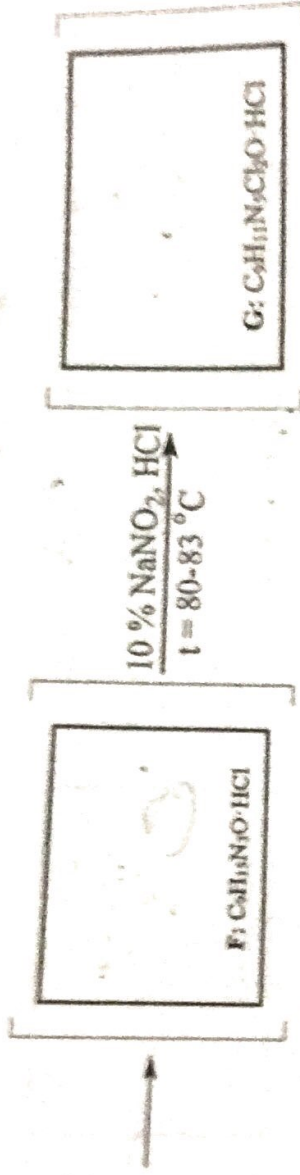
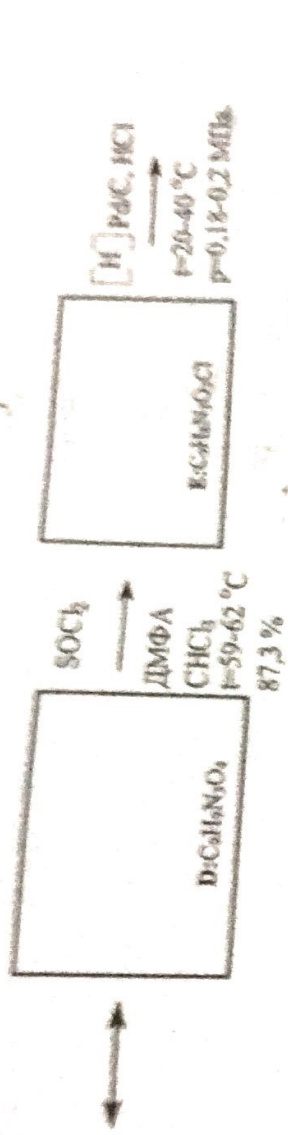
Витамин В₆ (пиридоксин) был открыт в 1934 г. Гиорги, в 1938 г. он был выделен из рисовых отрубей, идентифицирован как витамин В₆ в 1939 г., в этом же году американцы Гаррис и Фолькерс разработали его синтез. Его строение было установлено Е. Стиллером и Г. Вендтом. Молекулу пиридоксина можно рассматривать, как состоящую из двух структур: I и II.



«Пиридон» является ключевым полупродуктом в синтезе витамина В₆. От него легко можно перейти к пиридоксину гидрохлориду, используя известные методы синтеза (нитрование, хлорирование, восстановление, диазотирование и др.)

Химическая схема синтеза пиридоксина гидрохлорида



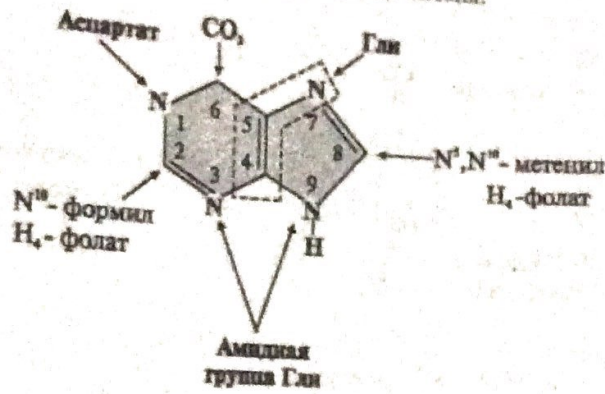


1. Напишите структурные формулы соединения А, В, С, D, E, F, G, H.



№11-10-2017РХО. 8 баллов. Биосинтез пуриновых нуклеотидов

Результаты исследований Дж. Бьюкенена, Дж. Гринберга, в котором экспериментально доказано что в пуриновое кольцо мочевой кислоты входят атомы ^{15}N - и ^{14}C -глицина, ^{15}N -аспартата, ^{15}N -глутамина и др. можно представить в виде схемы:

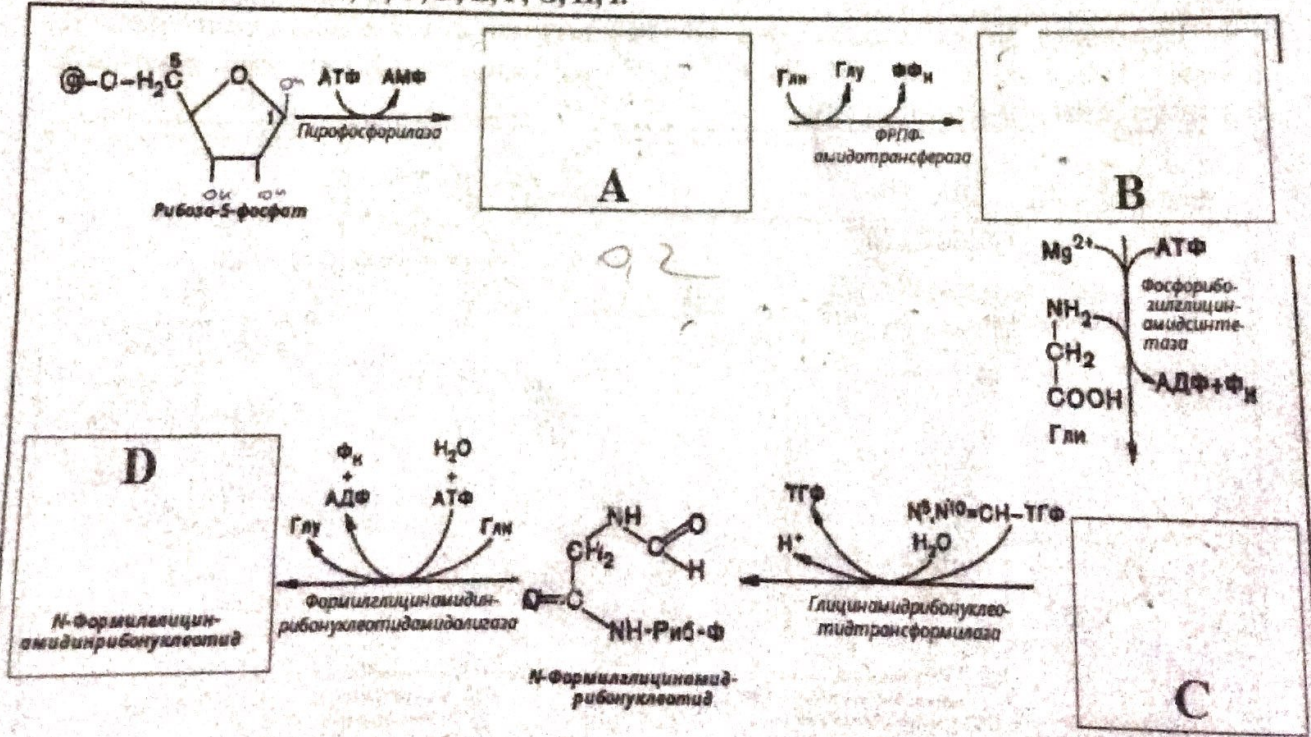


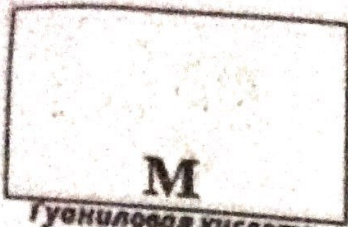
Инозиновая кислота или инозин монофосфат (ИМФ) —являющийся монофосфатом соответствующего рибонуклеозида гипоксантина. Инозиновая кислота играет важную роль в метаболизме. Биологически важными производными инозиновой кислоты являются пуриновые нуклеотиды, входящие в состав нуклеиновых кислот, а также АТФ, который служит для сохранения химической энергии в клетках.

1 пункт

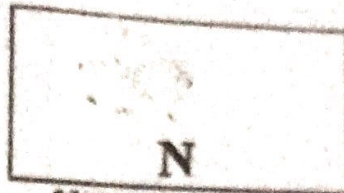
Вещества	A	B	C	D	E	F	G	H	I	□
Баллы	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.4	4

1.Ниже приведена схема синтеза инозиновой кислоты (ИМФ). Напишите структурные формулы соединения А, В, С, D, E, F, G, H, I.





М
Гуаниловая кислота
(ГМФ)



N
Аденовиловая кислота
(АМФ)

пункт	3	4	5	
баллы	0.5	0.5	0.5	1.5

- Приведите схему синтеза получения АМФ из аденина. Укажите катализирующий фермент реакции.
- Для чего служит перекрёстная регуляция путей использования ИМФ?
- Что является основным показателем, от которого зависит синтез пуриновых нуклеотидов, и от чего в свою очередь она зависит?