

**Задание теоретического тура РХО – 2013 для 11 класса**

(время на выполнение 300 минут), 70 баллов.

**№11-1-2013 респ. 8 баллов.**

Среди продуктов обработки водной суспензии природного минерала **A** раствором кислоты **X** обнаружены только бинарное вещество **B** и газ **C**, являющийся одним из соединений, выделяемых растениями. Термическое разложение **B**, в зависимости от условий, приводит к различным веществам:

№ эксперимента	1	2	3	4
Твердый продукт	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>Y</b>
Условия реакции	$p(N_2) = 250 \text{ атм}, 500^\circ\text{C}$	Декалин, $130^\circ\text{C}$ , ток аргона	Запаянная ампула $800^\circ\text{C}$	$120^\circ\text{C}$ , вакуумированная ампула
Потеря массы, %	25,3	29,6	33,8	38,0

- Черный порошок **Y** представляет собой чрезвычайно активный металл.
- Помимо индивидуальных соединений **D – F** и металла **Y** во всех четырех экспериментах образуется азот.
- Среди продуктов взаимодействия **D, E** и **F** с водой обнаружены газ **J** и вещество **K**, молярное соотношение, которых не зависит от исходного соединения.

1. Определите все неизвестные вещества, напишите уравнения проведенных реакций, ответ подтвердите расчетом.
2. Связано ли с деятельностью живых организмов происхождение минерала **A** или нет? Обоснуйте ответ.
3. Возможно ли получение других простых веществ для элементов той же подгруппы, что и **Y** в условиях 4-го эксперимента. Обоснуйте свой ответ.
4. Напишите уравнение реакции растворения металлической меди в безводной **X**.

**№11-2-2013 респ. 7 баллов.**

Содержание алкоголя в крови после употребления спиртного можно рассчитать по законам химической кинетики. При разовом приеме процесс вывода этанола из организма упрощенно описывается кинетической схемой:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$

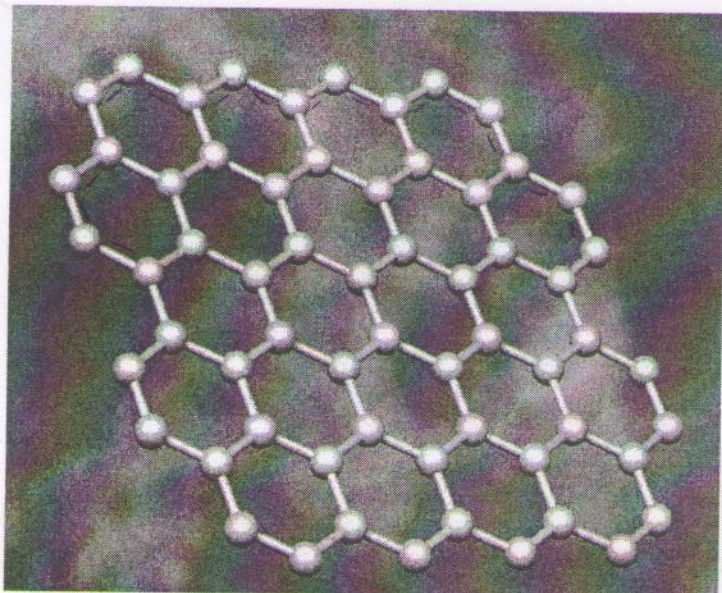
где **A** - этанол в желудке, **B** - этанол в крови, **D** - продукт ферментативного окисления этанола в печени. Первый процесс - всасывание этанола из желудка в кровь - имеет первый порядок, далее реакция нулевого порядка – ферментативное окисление.

1. До каких продуктов окисляется этанол в печени? Напишите схемы реакций.
2. Концентрация этанола в желудке уменьшается в два раза за 5 минут. Рассчитайте константу скорости  $k_1$ .
3. Напишите кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации этанола в крови,  $d[B]/dt$ .
4. Решение кинетического уравнения из п. 3 имеет вид:  $[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$ , где  $[A]_0$  – начальная концентрация этанола в желудке. Если  $[A]_0 = 3,8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , то следов этанола в крови не будет обнаружено через 20 ч. Рассчитайте константу скорости  $k_2$  (размерность -  $\text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ ).
5. Определите, через какое время концентрация этанола в крови станет максимальной. Рассчитайте значение этой концентрации.

**№11-3-2013 респ. 6 баллов.**

Монослой графита – двумерную сетку правильных шестиугольников из атомов углерода – называют графеном (см. рисунок).





В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов, работающие в Англии, смогли выделить такой слой из монокристалла графита и разместить его в виде пленки на поверхности кремниевой подложки. В октябре 2010 г это достижение было отмечено Нобелевской премией по физике.

1) Чему равна валентность углерода в графене? 2) Рассчитайте массу графенового квадрата размером  $10 \times 10$  мм. Длина связи С–С в графите  $1,42 \text{ \AA}$ . Для насыщения свободных валентностей углерод в графене способен образовывать связи с газообразными веществами. 3) Чему равно максимальное число атомов водорода, которые может присоединить указанный выше графеновый квадрат?

**№11-4-2013 респ. 7 баллов.**

а) Смесь водорода и паров иода находится в замкнутом сосуде, помещенном в термостат, причем созданы условия, при которых реакция между этими веществами протекает практически необратимо. Определите начальную объемную долю водорода (в процентах), при которой скорость реакции будет максимальной.

б) К смеси газов, содержащей оксид азота (II) и инертные компоненты добавляется воздух. Определите, при каком объемном содержании кислорода (в процентах) в смеси скорость окисления оксида азота (II) максимальна и какой объем воздуха надо для этого добавить.

**№11-5-2013 респ. 7 баллов.**

Гидроксид золота(III) растворяется в галогеноводородных кислотах с образованием четырехкоординированных комплексов, причем растворение 1 моль его в соляной и бромоводородной кислотах сопровождается выделением соответственно 96,10 и 153,80 кДж теплоты. Плетенев и Скляренко в 1936 г. сообщили, что перелигандирование (обмен лигандами), вызванное взаимодействием 1 моль бромидного комплекса с 4 моль HCl, сопровождается поглощением 2,13 кДж теплоты.

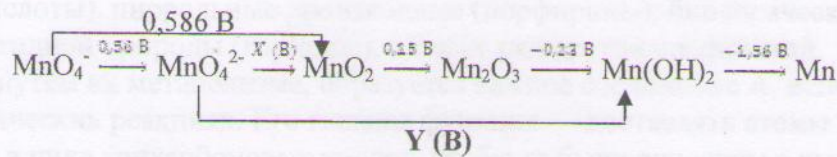
- ✓ 1. Приведите уравнения реакций растворения гидроксида золота в соляной и бромоводородной кислотах. Назовите продукты реакций.
- ✓ 2. Какова геометрия анионных комплексов золота(III)?
- ✓ 3. Почему растворение гидроксида золота в бромоводородной кислоте более экзотермично, чем в соляной?
4. Иодидные комплексы золота(III) должны быть более устойчивы по сравнению с хлоридными и бромидными, однако практически никаких данных о них в литературе нет. С чем это может быть связано?
- ✓ 5. По данным термохимических экспериментов рассчитайте, какая доля бромидного комплекса золота перешла в хлоридный и каково значение константы равновесия этой реакции?
- ✓ 6. Общая константа устойчивости хлоридного комплекса золота(III) равна  $\beta_4 = 2 \cdot 10^{21}$ . Оцените значение константы устойчивости бромидного комплекса золота.



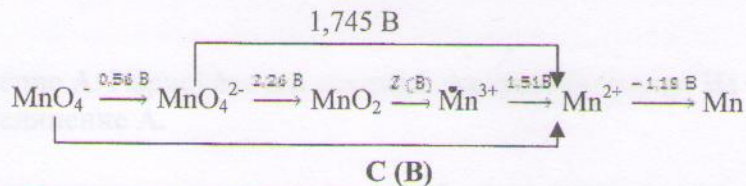
№11-6-2013 респ. 10 баллов.

1. Ниже приведены диаграммы Латимера для марганца в кислой (pH = 0) и щелочной (pH = 14) средах.

pH = 14



pH = 0



- ✓ А) Найдите пропущенные значения. Составьте полную диаграмму.
- ✓ Б) С помощью полученных диаграмм определите возможность диспропорционирования  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  при pH = 14. Ответ подтвердите расчетом  $E^0$  и  $\Delta G^0$ .
- ✓ В) Допишите уравнение реакции:  $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$  и рассчитайте ее константу химического равновесия.  $E^0(\text{S}/\text{S}^{2-}) = -0,48 \text{ В}$ . Недостающие данные рассчитайте сами по диаграмме Латимера.
- ✓ Г) Вычислите окислительно-восстановительный потенциал для системы:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$  при  $c(\text{MnO}_4^-) = 10^{-5}$ ,  $c(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-2}$ ,  $c(\text{H}^+) = 0,2$  моль/л.
- Д) Используя составленную ряд Латимера для соединения марганца pH = 0, составьте диаграмму Фроста.
- Ж) Какую информацию можно получить из диаграммы Фроста, не проводя никаких расчетов? Поясните это на примере.

№11-7-2013 респ. 10 баллов.

- Нарисуйте схему расщепления d- орбиталей атома в октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов.
- Расположите следующие лиганды в порядке убывания вызываемой ими энергии расщепления в (спектрохимический) ряд:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ .
- Предскажите магнитные свойства следующих комплексных соединений с позиций теории кристаллического поля:  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

Различно окрашенным участкам видимого спектра соответствуют следующие длин волн.

Длина волны	575-490	490-424	424-400
Часть спектра	Зеленый	Голубой	Фиолет
Окраска вещества	Красная	Оранжевый	Зеленая

При поглощении веществом в определенной части спектра само вещество оказывается окрашенным в дополнительный цвет.

4. Максимум поглощения видимого света ионом  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  соответствует длине волны  $\lambda = 304 \text{ нм}$ . Вычислить энергию расщепления d- подуровня.

5. Для иона  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  энергия расщепления равна 167,2 кДж/моль. Какова окраска соединений хрома (III) в водных растворах?

6. Ион  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  окрашен в красный цвет. Укажите соотношение длин волн, отвечающих максимумам поглощения света ионами  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

а)  $\lambda_{\text{Cr}} > \lambda_{\text{Co}}$ ; б)  $\lambda_{\text{Cr}} \approx \lambda_{\text{Co}}$ ; в)  $\lambda_{\text{Cr}} < \lambda_{\text{Co}}$ .

7. Какие из перечисленных ионов бесцветны:

а)  $[\text{CuCl}_2]^-$ ; б)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ; в)  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ; г)  $[\text{FeCl}_4]^-$ ; д)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; е)  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ?

8. Какие из перечисленных ионов парамагнитны:

а)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; б)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; в)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; г)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; д)  $[\text{FeF}_6]^{4-}$ ?

9) Одинаково ли пространственная структура диамагнитного иона  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  и парамагнитного иона  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ?



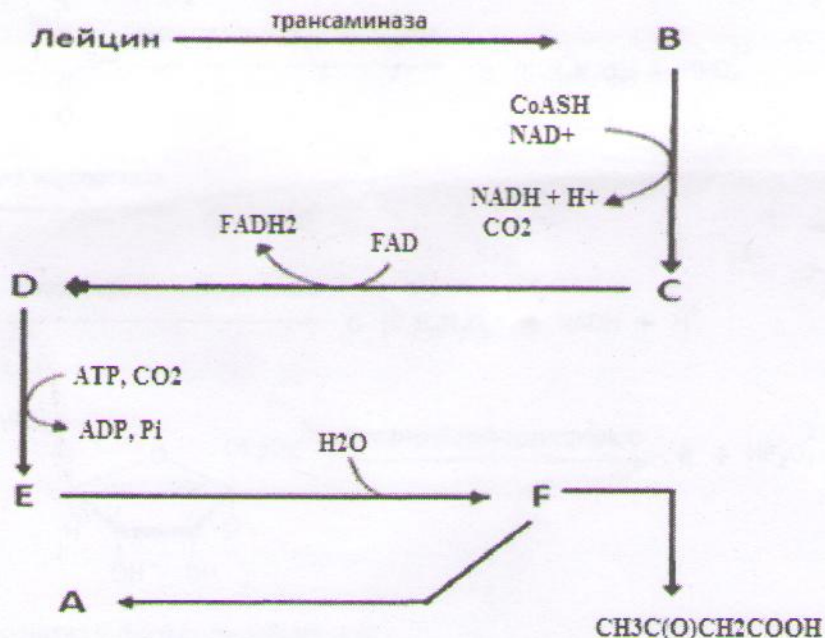
№11-8-2013 респ. 14 баллов.

Аминокислоты являются субстратами метаболизма азота в гетеротрофных организмах. От аминокислот берут начало белки, ферменты, пуриновые и пиримидиновые основания (и нуклеиновые кислоты), пиррольные производные (порфирины), биологически активные соединения пептидной природы (гормоны), а также ряд других соединений. Так из АМК (аминокислот), путем их метаболизма, образуется важное соединение А, используемое во многих биохимических реакциях. Его главная функция — доставлять атомы углерода с ацетил-группой в цикл трикарбоновых кислот, чтобы те были окислены с выделением энергии.

1) Назовите соединение А. Нарисуйте его «схематическую» формулу. Из чего, помимо АМК, можно получить соединение А.

Один из путей получения соединения А – метаболизм аминокислоты лейцина. Ниже приведена схема образования соединения А.

2) Расшифруйте вещества В-Ф. Нарисуйте их структурные формулы.



Многие аминокислоты синтезируются в организме, некоторые же необходимые для синтеза белков аминокислоты не синтезируются в организме и должны поступать извне. Такие аминокислоты называются незаменимыми.

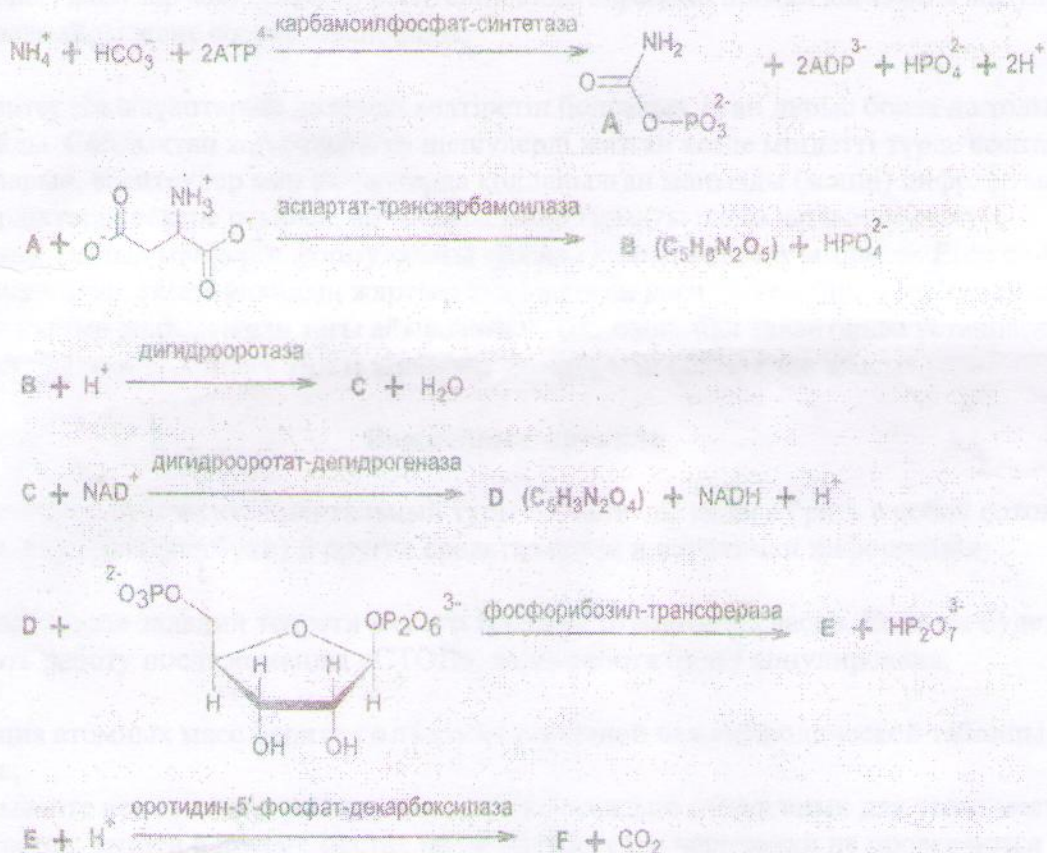
3) Назовите и нарисуйте структурные формулы всех 8 незаменимых аминокислот (стереохимией можно пренебречь).

При заболевании фенилкетонурии человеческий организм не синтезирует еще одну аминокислоту, которая в организме здоровых людей получается при гидроксировании фенилаланина.



4) Назовите и нарисуйте структурную формулу этой аминокислоты (стереохимией можно пренебречь).

Аминокислоты и нуклеиновые кислоты являются одними из важнейших соединений, роль которых в живых организмах трудно переоценить. Из школьного курса биологии известно, что биосинтез белка в организме кодируется. При этом триплет нуклеотидов (кодон) в составе мРНК отвечает за включение в белок определенной аминокислоты. Менее известен тот факт, что нуклеотиды в организме синтезируются с участием аминокислот. Ниже приведена последовательность стадий биосинтеза пиримидинового нуклеотида уридин-5'-фосфата (UMP, соединение F):



где  $\text{NAD}^+$  и  $\text{NADH}$  – окисленная и восстановленная форма кофермента никотинамидадениндинуклеотида,  $\text{ADP}$  – аденозиндифосфат, и  $\text{ATP}$  – аденозинтрифосфат.

5) Установите структурные формулы соединений В – F. Учтите, что С содержит шестичленный цикл.

В состав уридин-5'-фосфата входит остаток азотистого основания урацила (U). Помимо урацила, в нуклеиновых кислотах встречаются остатки еще двух азотистых оснований пиримидинового ряда: тимина (T) и цитозина (C).

6) Укажите, в состав каких нуклеиновых кислот входят U, T и C.