

Задания теоретического тура РХО-2014. 10 класс. 70 баллов.
(Время для выполнения – 300 минут)

№10-1-2014-РХО. Растворимость - 5 баллов.

Какие массы воды и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ надо взять для приготовления раствора, охлаждая который от 50°C до 0°C , можно выделить 5 г кристаллогидрата, если растворимость FeSO_4 на 100 г воды равна 48,6 г и 15,7 г при 50°C до 0°C соответственно?

№10-2-2014-РХО. Сплав металлов - 6 баллов.

При действии раствора гидроксида натрия на 5,67 г сплава, содержащего медь, алюминий, цинк и магний, выделилось, 1,232 л (н.у.) газа и остался нерастворившийся остаток массой 2,8 г. При действии раствора соляной кислоты на образец сплава такой же массы выделилось 1,456 л (н.у.) газа и также остался нерастворившийся остаток. Определите состав сплава в процентах по массе.

№10-3-2014 - РХО. Окислительно-восстановительные реакции - 5 баллов.

Допишите уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций и подберите их коэффициенты методом электронного баланса и методом ионно-электронного баланса (методом полуреакций).

- 1) $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{HNO}_3$ (разб.) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$
- 2) $\text{FeAsS} + \text{HNO}_3$ (конц.) $\rightarrow \dots$
- 3) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 4) $\text{NH}_4\text{SCN} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$
- 5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$

№10-4-2014 - РХО. Смесь газов - 6 баллов.

300 мл (н.у.) кислорода смешали с 100 мл смеси диметилового эфира, этиламина и аммиака и взорвали. После приведения к нормальным условиям и конденсации паров воды объем газовой смеси составил 180 мл, а после пропускания через избыток раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ объем газа уменьшился до 50 мл. Определите объемы каждого газа в исходной смеси.

№10-5-2014 РХО. Ионные равновесия в растворах электролитов – 8 баллов.

- 1) Рассчитайте pH раствора уксусной кислоты ($C = 0,1000 \text{ M}$). Приведите точное и приближенное решения.
- 2) Рассчитайте степень ионизации и pH 0,1 M раствора гидроксида аммония.
- 3) Определить pH раствора, получившегося в результате смешивания равных объемов 0,12 M CH_3COOH и 0,12 M CH_3COOK .
 - а) Как изменится величина pH, если к заданному раствору добавить 0,012 M HCl ?
 - б) Как изменится величина pH, если к заданному раствору добавить 0,012 M KOH ?
- 4) Рассчитать степень гидролиза и pH 0,780 M раствора карбоната натрия.
- 5) Рассчитать аналитическую концентрацию раствора L (+) винной кислоты $\text{C}(\text{H}_2\text{Vin})$, если известно, что pH раствора – 5,00.
- 6) Какое вещество, Cu_2S ($\text{IP} = 2,5 \cdot 10^{-18}$) или CdS ($\text{IP} = 7,9 \cdot 10^{-27}$), выпадает в осадок, если к растворам, содержащим по 0,05 моль $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ и 0,1 моль KCN , прибавлен сульфид в таком количестве, что концентрация ионов S^{2-} была равна $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л? $K([\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}) = 5 \cdot 10^{-28}$ $K([\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}) = 1,4 \cdot 10^{-17}$.

Электролиты	NH_4OH	CH_3COOH	H_2CO_3	HCO_3^-	H_2Vin	Hvin^+
pKa	4.7545	4.7594	6.3800	10.3188	2.8900	4.4000

№10-6-2014 - РХО. Химия элементов – 10 баллов.

Элемент А известен с глубокой древности. Его получали еще в древней культуре Чатал-Хуок и Древнем Египте. Древние римляне были крупнейшими производителями этого элемента, выплавляя до 80 тыс. тонн в год. Они использовали его для производства водопроводных труб, что впоследствии было отражено в латинском названии элемента. Важнейшие минералы А: галенит, церуссит и англезит.

А и ряд его соединений играют большую роль в современной жизни человека. А образует ряд оксидов: оксид В содержит 90.67% А по массе, используется в качестве яркой оранжево-красной краски; оксид С темно-бурого, почти черного цвета, является очень сильным окислителем. Например, С в азотнокислой среде переводит нитрат марганца в марганцевую кислоту (1). Оксид D существует в двух модификациях, одна из которых устойчива до 450-500 – D1, а другая при температурах выше 500 – D2. Известно, что D содержит в два раза меньше кислорода, чем В. Если длительно прокалывать минерал церуссит на воздухе, то сначала образуется D (2), причем потеря массы составляет 16.47%, затем D переходит в другой оксид E (3), содержащий 89.62% А по массе и в наконец переходит в В (4). Если В прокипятить в разбавленной азотной кислоте, то получается осадок вещества С (5).

Если В растворить в ледяной уксусной кислоте в присутствии уксусного ангидрида получается вещество F – сильнейший окислитель применяющийся в органическом синтезе (6). Однако, F при контакте с минимальным количеством воды мгновенно гидролизуется (7).

А образует с натрием интерметаллид, который реагирует с эфирным раствором этилхлорида и образует вещество G (8), которое активно использовалось в качестве присадки к автомобильному топливу для повышения октанового числа.

При кипячении избытка D в уксусной кислоте образуется раствор вещества H (9). Если раствор H слегка подщелочить раствором аммиака и пропустить избыток углекислого газа, выпадает плотный белый осадок I (10), который раньше часто использовали в качестве белой краски. Однако у такой краски был весомый недостаток: со временем он чернел (11). Однако реставраторы нашли способ восстановить белую краску на полотнах (12).

Если D растворить в концентрированной соляной кислоте при нагревании, образуется суспензия вещества J (13). В суспензию добавили насыщенный раствор хлорида аммония и пропустили избыток хлора до прекращения выпадения желто-зеленого осадка K (14). Если к веществу K добавить концентрированную серную кислоту образуется тяжелая несмешивающаяся с водой жидкость L (15), содержащая 59.37% А по массе.

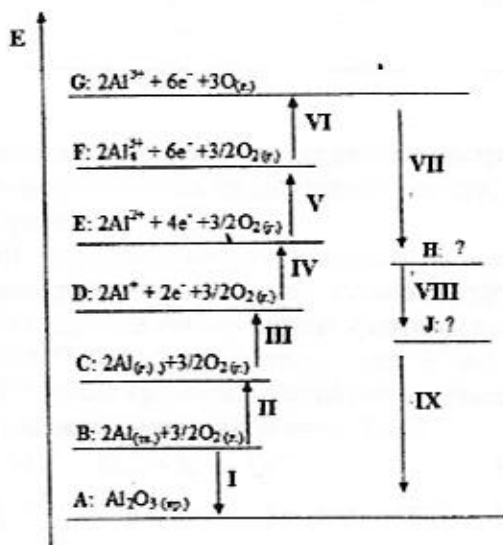
Вопросы:

1. Определите элемент А, исходя из данных по веществу В.
2. Определите формулы всех оксидов А (В-Е), церуссита, галенита и англезита, подтвердите расчетом.
3. Назовите модификации вещества D, укажите их цвет.
4. Определите формулы веществ F-L, в том случае если есть численные данные – подтвердите расчетом.
5. Напишите уравнения всех реакций 1-15.

№10-7-2014 РХО. Цикл Борна-Габера – 5 баллов.

Одним из методов оценки энергии кристаллической решётки веществ, является цикл Борна-Габера. В его основе лежит закон сохранения энергии. Энергией кристаллической решётки называют энергию, которая выделилась бы при образовании 1 моля кристаллов данного вещества из частиц, составляющих его решетку, если бы частицы первоначально находились в состоянии идеального газа при той же температуре, при которой протекает процесс кристаллообразования.

На схеме изображён цикл Борна-Габера для Al_2O_3 .



1. Al_2O_3 реагирует с соляной кислотой. В результате этой реакции в расчёте на 1.5 г оксида алюминия выделяется 556 Дж теплоты. Напишите термохимическое уравнение описанной реакции и рассчитайте энтальпию образования Al_2O_3 .

Вещество	HCl	AlCl ₃	H ₂ O
$\Delta_f H_{298}^0, \text{кДж/моль}$	-92.31	-704.2	-285.84

2. Рассчитайте энергию кристаллической решётки (E_{IX}) оксида алюминия. Энергией, соответствующей процессу I, является теплота образования Al_2O_3 . Переход V-VI –

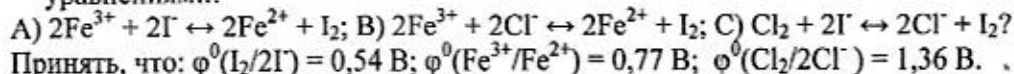
атомизация кислорода.

Процесс	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Энергия, кДж/моль	330	577.56	1816.62	2744.71	247.8	141	-779.6

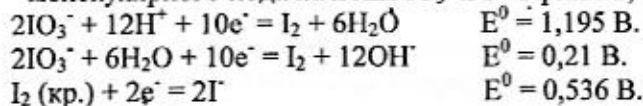
- Какие частицы соответствуют состояниям H и J?
- Рассчитайте плотность (г/см^3) алюминия. Кристаллическая решётка алюминия представляет собой повторяющуюся в пространстве во всех направлениях кубическую гранецентрированную элементарную ячейку со стороной 4.05 ангстрем.

№10-8-2014 РХО. Окислительно-восстановительные процессы – 9 баллов.

1) В каком направлении могут протекать реакции, выраженные следующими уравнениями:

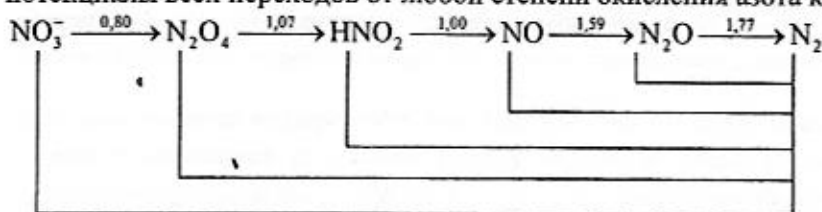


2) В какой среде (кислой или щелочной) возможно диспропорционирование молекулярного иода на ионы IO_3^- и I^- ? Принять, что:



3) Запишите уравнение Нернста для электродного процесса цинкового электрода в растворах с концентрацией ионов цинка: 1 моль/л, 0,03 моль/л, 0,1 моль/л, 0,01 моль/л, 0,05 моль/л, 0,001 моль/л. Постройте график зависимости электродного потенциала цинкового электрода от концентрацией ионов цинка в растворе. ($\varphi_0(Zn^{2+}/Zn^0) = -0,76 \text{ В}$.)

4) Ниже приведена диаграмма Латимера для азота в кислой среде (pH = 0). Найдите потенциалы всех переходов от любой степени окисления азота к нулевой.

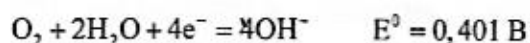
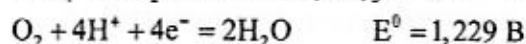
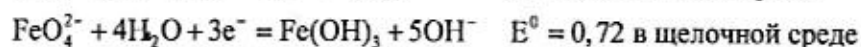
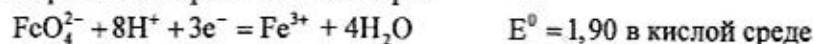


5) Используя полученные данные постройте диаграмму Фроста. Какую же информацию можно получить из диаграммы Фроста, не проводя никаких расчетов? Поясните это на примере.

6) Определите какие соединения термодинамически устойчивы к диспропорционированию в данных условиях?

7) С помощью полученных диаграмм определите возможность диспропорционирования NO. Ответ подтвердите расчетом E^0 и ΔG^0 .

8) Можно ли считать феррат-ион термодинамически устойчивым в водных растворах в широком интервале значений pH?



№10-9-2014-РХО. Радиоактивность - 6 баллов.

1. Укажите заряд и массу радиоактивного изотопа, образующегося из ${}^{234}_{92}\text{U}$ после пяти последовательных α -распадов и двух β -распадов.

2. 1 г радия выделяет $3,6 \cdot 10^{10}$ α -частиц в секунду. Вычислите константу распада λ . Результат расчета представьте в единицах с^{-1} и год^{-1} . (Принять, что 1 год = $311 \cdot 10^5$ сек, 1 месяц = $2592 \cdot 10^3$ сек, 1 день = $864 \cdot 10^2$ сек)

3. За какое время радиоактивный йод, порожденный взрывом в Чернобыле, превратится в стабильный ксенон, претерпевая β -распад. (т.е., за какое время изотоп ${}^{131}_{53}\text{I}$ распадется на 99,9999%). Время полураспада $T_{1/2} ({}^{131}_{53}\text{I}) = 8,05$ суток. Напишите уравнение реакции.

4. Период полураспада радия 1617 лет. Определите константу радиоактивного распада. Из скольких атомов и сколько атомов радия распадается за 1 сек.

5. Известно, что из радия массой 1 г за одну секунду выделяется гелий объем $5,03 \cdot 10^{-9}$ см^3 (н.у.). По сцинтилляциям, т.е. вспышкам на экране из ZnS определено, что в этом объеме содержится $13,6 \cdot 10^{10}$ α -частиц. Определите по этим данным постоянную Авогадро.

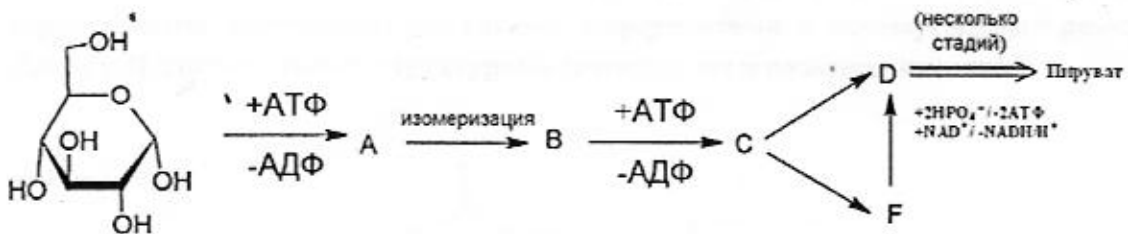
6. На законе радиоактивного распада основаны ряд радиометрических методов датировки событий. Изложите принцип определения возраста старых предметов органического происхождения с помощью изотопа углерода C-14. Определите, когда срублено дерево, если его образец показывает 12,5 распадов в минуту в расчете на 1 г углерода.

Примите, что 1 г углерода (смеси изотопов), свежесвыделенного из живого организма или растения, испускает 16 β -частиц в минуту, а время полураспада изотопа C-14 равен $t_{1/2} = 5570$ лет.

«Жизнь» одной молекулы.

Главным «топливом» для нашего организма, конечно же, является глюкоза. Мы каждый день потребляем в пищу глюкозосодержащие продукты и не всегда задумываемся о том, какой сложный путь проходит это вещество, чтобы обратиться в заветные джоули полезной энергии.

В начале, глюкоза подвергается так называемому гликолизу или бескислородному окислению. Гликолиз начинается со стадии фосфорилирования одной из гидроксильных групп, затем происходит превращение продукта *A* в изомерное соединение *B*. После *B* присоединяет еще одну фосфатную группу, и теперь продукт реакции *C* расщепляется на два соединения – альдегид *D* и кетон *F*. В результате изомеризации *F* превращается в *D*. В результате последующих превращений (в которых участвует фосфат ион) молекула *D* превращается в молекулу пирувата.

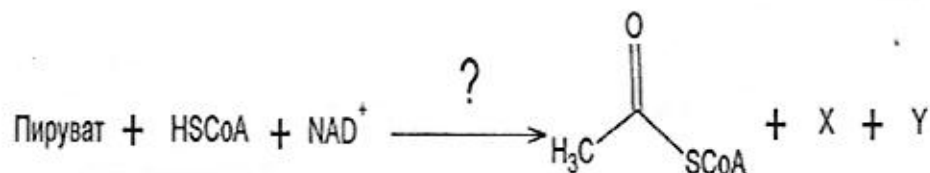


1. А. Определите формулы соединений А-*F* и пирувата и назовите их. Учитывайте, что все реакции в организме проходят в водной среде, способствующей полной диссоциации.

В. Сколько молекул пирувата образуется в результате гликолиза? Сколько молекул АТФ образуется при превращении всего *D* в пируват? Какой итоговый энергетический результат (в виде АТФ на 1 молекулу глюкозы) имеет гликолиз?

Помимо АТФ в процессе гликолиза на 1 молекулу глюкозы образуется 2 молекулы $NADH/H^+$ - универсального переносчика активных атомов водорода в живых организмах. При окислении 1 молекулы пирувата в весьма важное для метаболизма вещество, Ацетил-КоА, выделяется 1 молекула $NADH/H^+$.

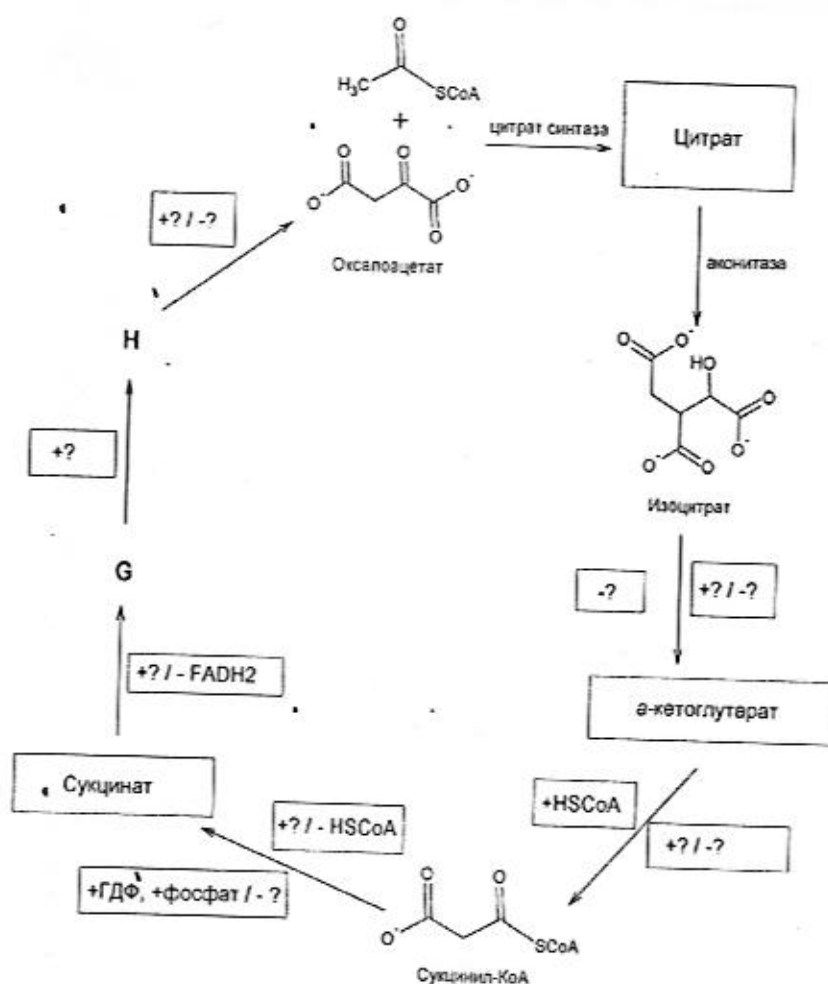
2. Заполните схему окисления пирувата в Ацетил-КоА недостающими элементами X и Y.



В 1937 году Ганс Кребс опубликовал статью, в которой рассказывает об открытии универсального цикла, в котором участвуют некоторые органические многоосновные кислоты, и упомянул о крайней важности данного цикла для метаболизма. Позже уже известный под названием «Цикл Кребса», «цикл трикарбоновых кислот» или «цикл лимонной кислоты» вписал имя автора красными буквами в историю биохимии. На первой стадии молекула Ацетил-КоА вступает в реакцию альдольной конденсации с оксалоацетатом и продуктом реакции является

анион лимонной кислоты – цитрат. Цитрат изомеризуется в изоцитрат, который затем декарбоксилируется в присутствии NAD^+ . Продукт реакции – анион альфа-кетоглутаровой кислоты. Теперь альфа-кетоглутарат окисляется в присутствии кофермента-А и NAD^+ - на этой стадии образуется сукцинил-КоА. При гидролизе сукцинил-КоА выделяется достаточно энергии, чтобы образовалась молекула ГТФ – энергетического аналога АТФ. Продукт гидролиза сукцинат проходит реакцию сопряженного окисления. Сопряженное окисление проходит в присутствии кофермента FAD, который легко сопряженно отщепляет два атома водорода от сукцината и образуется G - анион ненасыщенной двухосновной карбоновой кислоты, имеющей транс-конфигурацию кратной связи. G легко присоединяет молекулу воды и образует вещество H. H окисляется в присутствии NAD^+ и наконец получается исходное вещество для нового оборота цикла Кребса – оксалоацетат.

3. А. Заполните схему цикла Кребса недостающими элементами (где нужно – структурными формулами, реагентами, коферментами в прямоугольных рамках. Для G и H дайте не только структурные формулы, но и названия кислот).



В. Рассчитайте сколько молекул $NADH/H^+$ и $FADH_2$ образуется из 1 молекулы Ацетил-КоА.

Конечный результат всего метаболизма глюкозы - окисление образованных на всех стадиях молекул $FADH_2$ и $NADH/H^+$ в так называемой дыхательной цепи. Именно здесь образуется основное количество молекул АТФ.

4. Рассчитайте итоговый результат (в молекулах АТФ) окисления 1 молекулы глюкозы в ходе всего ее метаболизма (готовый результат не принимается!), если известно, что:

1. В результате реакции окисления $NADH/H^+$ в NAD^+ выделяется энергия эквивалентная 3 молекулам АТФ
2. В результате реакции окисления $FADH_2$ в FAD выделяется энергия эквивалентная 2 молекулам АТФ
3. ГТФ является полным энергетическим эквивалентом АТФ.