

Задания теоретического тура РХО-2014. 11 класс. 70 баллов.

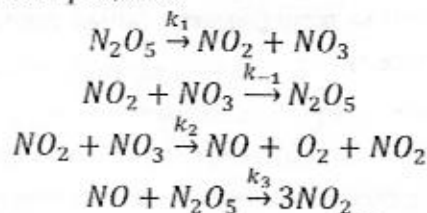
(Время для выполнения – 300 минут)

№11-1-2014-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 = $311 \cdot 10^5$ ссек, 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 объемом $5,03 \cdot 10^{-9}$ 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.

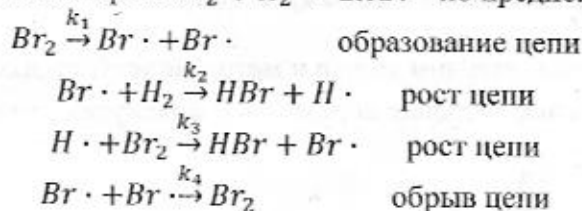
№11-2-2014 РХО. Метод Боденштейна – 5 баллов.

а) В результате термического разложения при постоянном объеме газообразного N_2O_5 был предложен следующий механизм процесса:



Вывести суммарное уравнение реакции разложения N_2O_5 и написать выражение для скорости по каждому из участвующих в реакции веществ. Показать, что предложенный механизм реакции разложения отвечает суммарной реакции первого порядка, при этом считать, что концентрации неустойчивых промежуточных веществ NO и NO_3 малы и стационарны. Определить константы скорости и энергию активации разложения газообразного N_2O_5 . Известно, что при температуре 140°C разлагается 50 % N_2O_5 за 8 с, а при температуре 90°C то же количество газообразного разлагается за 9 мин.

б) Рассмотреть применение метода стационарных концентраций Боденштейна для решения кинетических задач на примере сложных реакций. Вывести уравнение скорости реакции протекающей в газовой фазе $\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$ по предполагаемому механизму:



№11-3-2014 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 $0,1 \text{ M}$ раствора гидроксида аммония.
- 3) Определить pH раствора, получившегося в результате смешивания равных объемов $0,12 \text{ M}$ CH_3COOH и $0,12 \text{ M}$ CH_3COOK .
 - а) Как изменится величина pH, если к заданному раствору добавить $0,012 \text{ M}$ HCl ?
 - б) Как изменится величина pH, если к заданному раствору добавить $0,012 \text{ M}$ KOH ?
- 4) Рассчитать степень гидролиза и pH $0,780 \text{ M}$ 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 ($\text{PP} = 2,5 \cdot 10^{-48}$) или CdS ($\text{PP} = 7,9 \cdot 10^{-27}$), 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

№11-5-2014 РХО. Кванты – 5 баллов.

Для серии линейных полиенов известны экспериментальные значения первых спектральных переходов. (в единицах волновых чисел)

N	cm^{-1}
2	61500
4	46080

$$b = 1,4 \text{ н}, \quad h = 6.62606876 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}, \quad m = 9.109381 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

$$\lambda\nu = c, \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

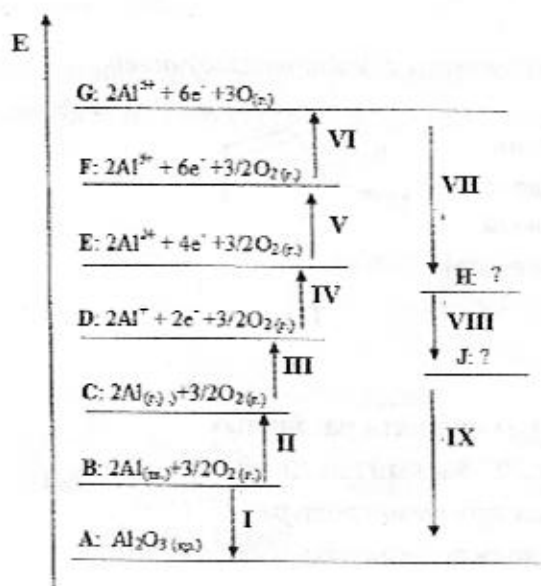
Потенциал ионизации молекулы этилена = 1014 кДж/моль

Используя модель частицы в одномерном ящике и метод молекулярных орбиталей Хюккеля вычислите величины первых спектральных переходов в молекулах этилена и бутадиена.

№11-4-2014 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
$\Delta_f H_{298}^0, \text{kJ/моль}$	-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.

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

№11-6-2014 РХО. Весильный ЯМР – 5 баллов.

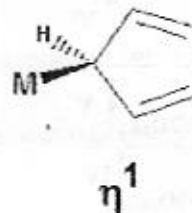
Как известно ^1H -ЯМР спектр различных соединений зависит от температуры. Это делает возможным изучать динамические процессы в образце, такие как внутримолекулярные перегруппировки. Одно из первых применений данной особенности ЯМР было исследование металлорганического комплекса тетра(циклопентадиенил)титана, $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$.

1. Изобразите структурную формулу вышеуказанного комплекса с учётом следующей информации (M – металл):

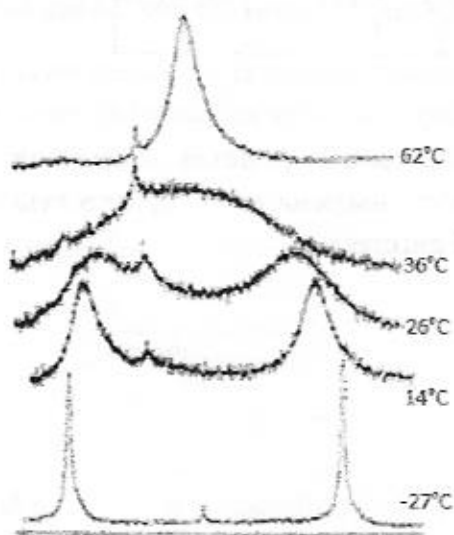
А) циклопентадиенил выступает в виде донора 6 электронов (π связь)



Б) циклопентадиенил выступает в виде донора 1 электрона (обычный монодентантный лиганд)



2. Ниже представлен ^1H -ЯМР спектр $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ при пяти различных температурах. Объясните, почему при температуре 62°C данный комплекс показывает только один широкий синглет, тогда как при температуре -27°C появляются два отдельных синглета? (Объяснение должно включать изображение химического равновесия, краткое пояснение и название процесса ответственного за данный феномен. Подсказка: используйте уравнение Аррениуса и определение энергии активации)

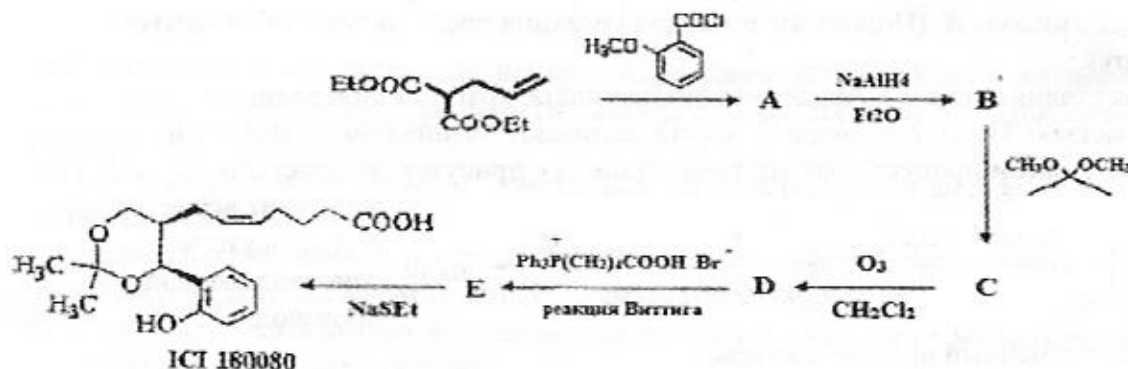


3. Если продолжать понижение температуры при записи спектра до -78°C , то один из синглетов расщепится на 3 сигнала (сложной формы). Предскажите отношение интегральных интенсивностей этих трёх сигналов, а также причину их возникновения.

№11-7-2014 РХО. Тромбоксан и его антагонист – 9 баллов.

Тромбоксан А₂ (представитель семейства эйкозаноидов) является важным медиатором агрегации тромбоцитов. Однако, избыточное выделение тромбоксана А₂ в организме может быть причиной образования многих токсических реакций. Чтобы контролировать концентрацию тромбоксана, ученые синтезировали ряд соединений, которые являются его антагонистами.

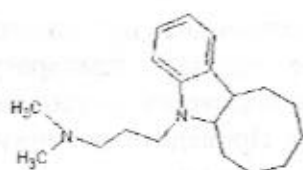
Ниже приведен способ образования антагониста ICI180080. Расшифруйте вещества А-Е и нарисуйте их структурные формулы с учетом стереометрии.



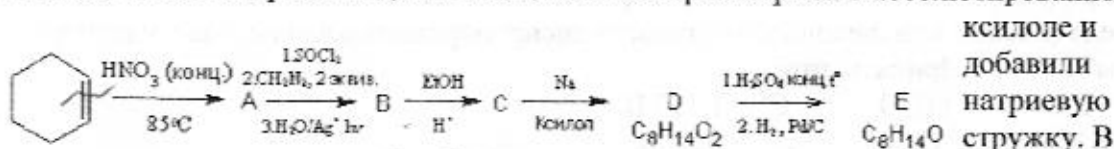
№11-8-2014 РХО. Производное индола – 8 баллов.

Многие производные индола, такие как серотонин, резерпин, триптамин являются сильными природными нейромедиаторами. На основании исследований по изучению структур производных индола ученые разработали ряд психоактивных веществ и антидепрессантов, которые используются в настоящее время для лечения расстройств нервной системы.

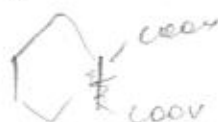
Одним из таких веществ является антидепрессант Galatol разработанный компанией Wyeth:



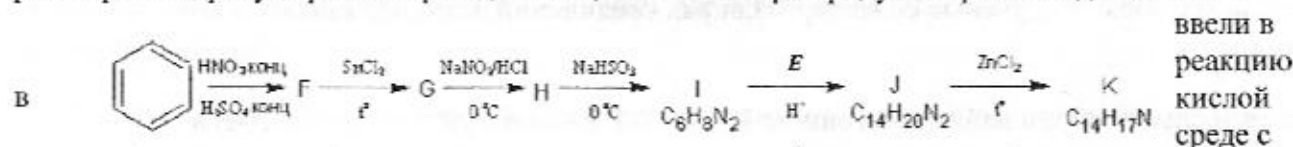
Синтез этого вещества проводили по следующей схеме в несколько стадий комбинативно: Для синтеза первого структурного элемента вещества взяли циклогексен, который количественно окислили концентрированной азотной кислотой. Продукт А представляет собой простейшую двухосновную карбоновую кислоту содержащую шесть атомов углерода. Затем с веществом А провели гомологизацию по Арндту-Айстеру, используя двойное количество реагентов, в результате чего получили вещество В. Протерифицировав вещество В с этиловым спиртом выделили вещество С. С растворили в абсолютном ксилоле и добавили натриевую стружку. В результате реакции, представляющей собой внутримолекулярную ацилоиноую конденсацию, получили циклический продукт D. D последовательно обрабатывали, сначала концентрированной серной кислотой при нагревании, а затем селективно прогидрировали на уголь-палладиевом катализаторе. Продуктом данной стадии синтеза стал циклический кетон E.



в результате реакции, представляющей собой внутримолекулярную ацилоиноую конденсацию, получили циклический продукт D. D последовательно обрабатывали, сначала концентрированной серной кислотой при нагревании, а затем селективно прогидрировали на уголь-палладиевом катализаторе. Продуктом данной стадии синтеза стал циклический кетон E.

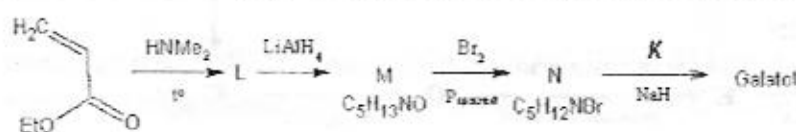


В качестве исходного вещества для второй ветви синтеза использовали бензол. Пронитровав бензол, получили продукт *F*. Затем *F* восстановили двуххлористым оловом и получили *G*, содержащее 15.05% азота по массе. При низкой температуре (реакцию проводили на ледяной бане), *G* обработали смесью нитрита натрия и соляной кислоты и получили высоко-реакционноспособное вещество *H*, который мягким восстановлением раствором гидросульфита натрия дает вещество *I*. Теперь продукт первой стадии синтеза



веществом *I*. Известно, что продукт этой реакции *J*, содержит двойную углерод-азот связь. В последней реакции второй стадии синтеза *J* нагрели в присутствии хлорида цинка и получили производное индола *K*. (Подсказка: последняя реакция представляет собой синтез индолов по Фишеру).

Заключительная стадия синтеза начинается с этилакрилата, который присоединяет диметиламин по Михаэлю. Продукт реакции *L* восстанавливают литийалюмогидридом и получают вещество *M*. Затем продукт обрабатывают бромом в присутствии красного фосфора и выделяют вещество *N* в присутствии основания вводят в реакцию с индолом *K* и получают конечный продукт синтеза:



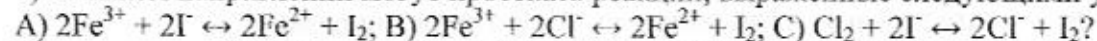
выделяют вещество *N* в присутствии основания вводят в реакцию с индолом *K* и получают конечный продукт синтеза:

Вопросы:

- Расшифруйте структуры веществ А-Н.
- Укажите, по какому механизму проходят реакции М-Н, I-J, этилакрилат-L:
 - Нуклеофильное присоединение.
 - Нуклеофильное замещение.
 - Электрофильное присоединение.
- Укажите, по какому механизму протекает реакция превращения вещества С в D:
 - по радикальному В.
 - по электрофильному С.
 - по нуклеофильному.
 (За неверный ответ – пенальти)
- Почему реакцию из G в H и реакцию из H в J надо проводить при низких температурах? Какие побочные реакции могут проходить, если не соблюдать температурный режим?
- В реакции получения вещества K из вещества J используется хлорид цинка. Какую функцию выполняет это вещество? Дайте развернутый ответ. Приведите два примера веществ, которыми можно заменить хлорид цинка в данной реакции.

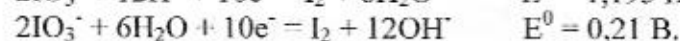
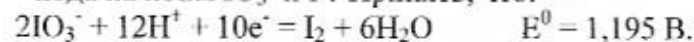
№11-9-2014 РХО. Окислительно-восстановительные процессы – 9 баллов.

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



Принять, что: $\varphi^0(\text{I}_2/2\text{I}^-) = 0,54 \text{ В}$; $\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; $\varphi^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ В}$.

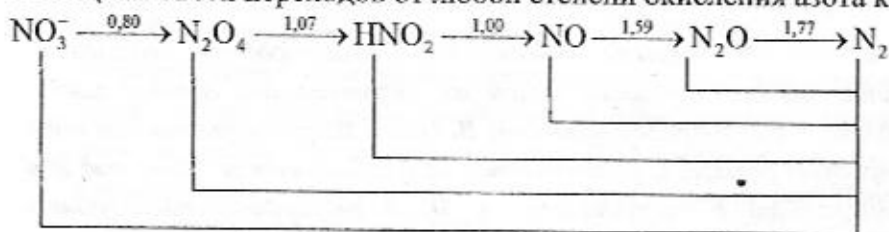
2) В какой среде (кислой или щелочной) возможно диспропорционирование молекулярного иода на ионы IO_3^- и I^- ? Принять, что:



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. ($\varphi_0(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}^0) = -0,76 \text{ В.}$)

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

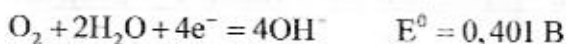
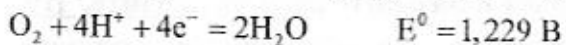
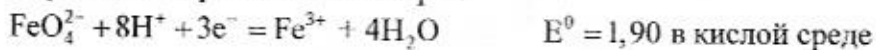


5) Используя полученные данные построьте диаграмму Фроста. Какую же информацию можно получить из диаграммы Фроста, не проводя никаких расчетов? Поясните это на примере.

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 .

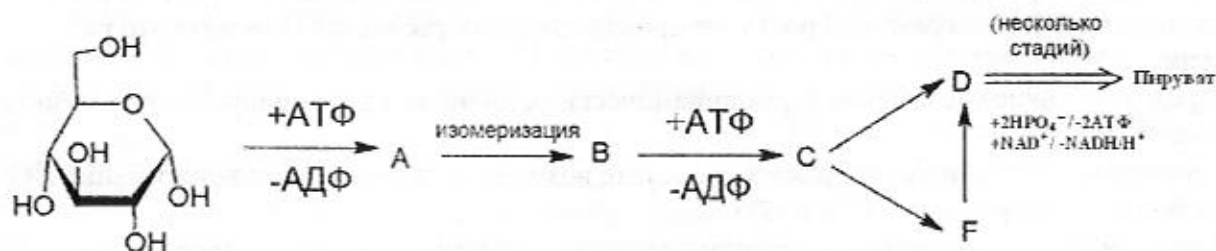
8) Можно ли считать феррат-ион термодинамически устойчивым в водных растворах в широком интервале значений pH ?



№11-10-2014 РХО. «Жизнь» одной молекулы – 10 баллов.

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.

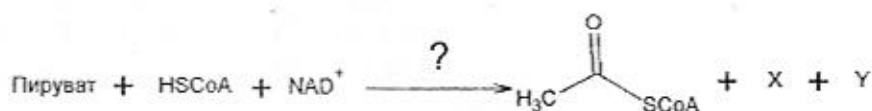
A. Определите формулы соединений A-F и пирувата и назовите их. Учитывайте, что все реакции в организме проходят в водной среде, способствующей полной диссоциации.

B. Назовите тип фермента катализирующего перенос фосфатной группы с АТФ на субстраты.

C. 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⁻.

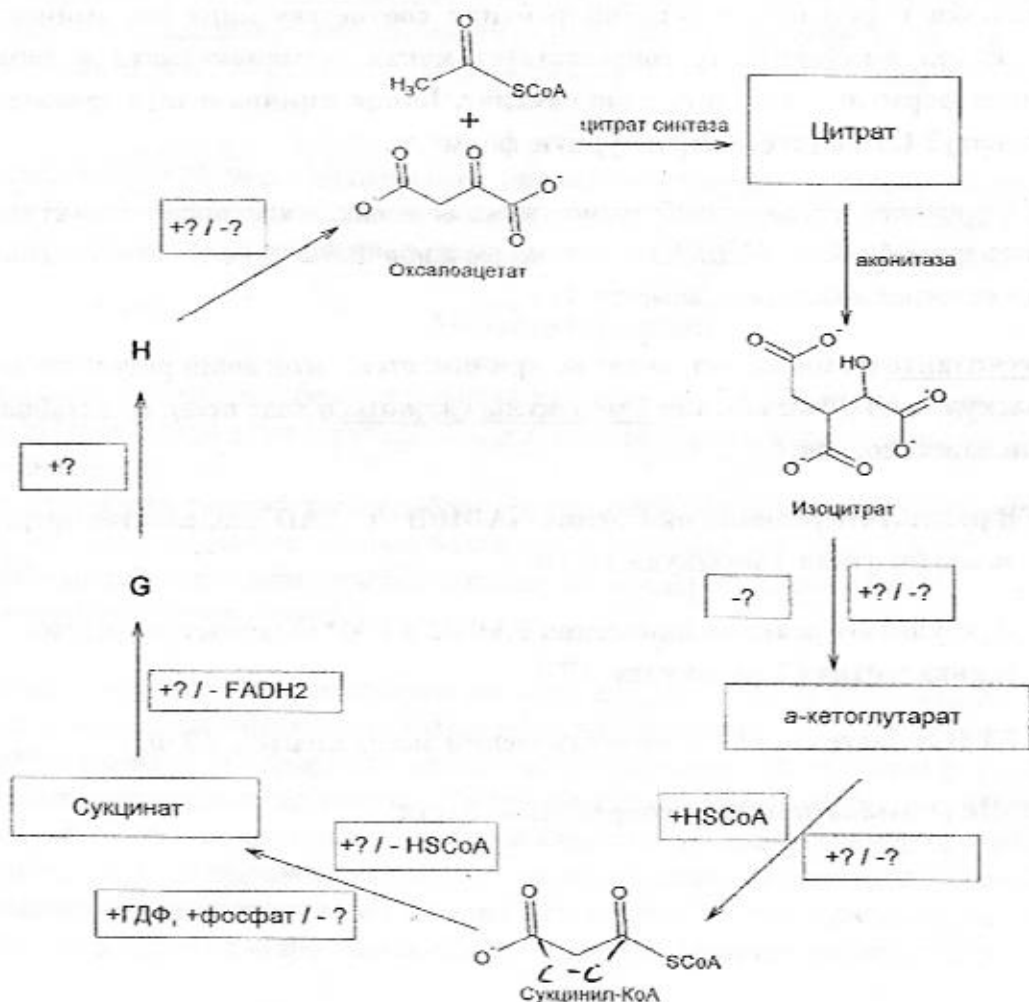
2. Заполните схему окисления пирувата в Ацетил-КоА недостающими элементами X и Y. Кофермент этой реакции (?) одновременно является и витамином. Укажите название кофермента и соответствующего витамина.



В 1937 году Ганс Кребс опубликовал статью, в которой рассказывает об открытии универсального цикла, в котором участвуют некоторые ограниченные 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 анионов).

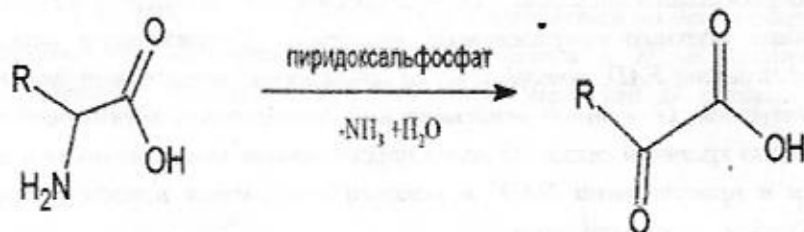


В. Назовите анион кислоты изомерной G по конфигурации двойной связи и нарисуйте ее структурную формулу.

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

На первой стадии метаболизма аминокислот происходит так называемое дезаминирование, в котором азот с α -аминой группы заменяется на α -оксогруппу в присутствии кофермента пиридоксальфосфата :

То есть из α -аминокислоты получается α -кетокислота.



4. В цикле Кребса участвуют две α -кетокислоты, которые могут также образовываться в результате дезаминирования соответствующих им аминокислот. Укажите, какой α -кетокислоте соответствует какая α -аминокислота и зарисуйте структурные формулы этих двух аминокислот. Какая аминокислота соответствует тогда пирувату? Напишите ее структурную формулу.

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.

5. Рассчитайте (готовый результат не принимается!) итоговый результат (в молекулах АТФ) окисления 1 молекулы глюкозы в ходе всего ее метаболизма, 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.

Замечание: Не учитывать малат-аспаргатовый шаттл!