

Задание теоретического тура РХО – 2018 для 11 класса

(Время на выполнение 300 минут). 70 баллов.

Можно пользоваться периодической таблицей и микрокалькулятором.

№11-1-2018 РХО. Дипольные моменты. 6 баллов.

Пункт	1.1.	1.2.	1.3.	□
Баллы	2	2	2	6

1.1. Полярными или неполярными являются следующие соединения: BeCl_2 и H_2O ? Объясните свой ответ.

1.2. Предположим, что дипольные моменты связей C-H и C-Cl равен m_{H} и m_{Cl} , соответственно. Выразите через эти значения максимальные дипольные моменты молекул бензола, хлорбензола, 1,3-дихлорбензола и 1,2-дихлорбензола. Расставьте эти соединения в порядке возрастания полярности.

1.3. Сделайте тоже самое, что и в предыдущем пункте, для метана, хлорметана, метилхлорида, хлороформа и тетрахлорметана. Объясните выбор правильной оси для максимального значения дипольного момента в данных молекулах, используя их структуры. Расположите эти соединения в порядке возрастания полярности.

№11-2-2018 РХО. Термодинамика. 6 баллов.

Пункт	a	b	□
Баллы	3	3	6

Воздух при 1 бар и 298.15 К (25°C) был сжат до 5 бар и 298.15 К с помощью двух разных механически обратимых процессов:

(а) Охлаждение при постоянном давлении, сопровождавшееся нагреванием при постоянном объеме.

(б) Нагревание при постоянном объеме, сопровождавшееся охлаждением при постоянном давлении.

2.1. Посчитайте значения теплоты и работы для этих процессов. Также посчитайте изменения внутренней энергии и энтальпии для данных двух путей. Используйте следующие значения теплоемкостей для воздуха:

$$C_v = 20.78 \quad \text{и} \quad C_p = 29.10 \text{ Дж моль}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Данные значения теплоемкостей примите независимыми от температуры. Также примите, что значение PV/T для воздуха является постоянным вне зависимости от происходящих процессов. При 298.15 К и 1 бар молярный объем воздуха составляет $0.02479 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1}$.

№11-3-2018 РХО. Комплексные соединения. 6 баллов

Пункт	3.1.	3.2.	3.3.	3.4.	3.5.	□
Баллы	1	1	1	2	1	6

3.1. Соединение этилендиаминтетраацетат или, как его так же называют, ЭДТА является важным лигандом в комплексонометрическом титровании. Приведите

структуру Льюиса данного лиганда со всеми формальными зарядами и укажите его дентантность.

3.2. ЭДТА образует координационные сферы с ионами металлов с соотношением 1:1. С помощью структуры комплекса железа (II) с ЭДТА объясните данное соотношение.

3.3. Известно, что ЭДТА является лигандом слабого поля. Покажите расщепление 3d-орбиталей железа (II) в поле данного лиганда. Заполните все уровни электронами и дайте названия расщепленным орбиталям.

3.4. Посчитайте спин комплексного соединения из пункта 3.2. Высокоспиновым или низкоспиновым является это соединение?

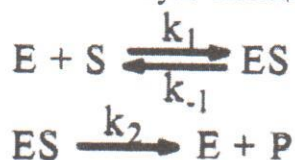
3.5. При расщеплении 3d-орбиталей полем лиганда образуется разница между 3d-орбиталями, которая называется энергия расщепления. Обозначим эту разницу как D. Также для спаривания электронов затрачивается энергия S. Больше или меньше будет энергия спаривания электронов по сравнению с энергией расщепления в комплексе из пункта 3.2.?

№11-4-2018 РХО. Ферментативный катализ. 5 баллов.

Пункт	4.1.	4.2.	4.3.	<input type="checkbox"/>
Баллы	1.5	2	1.5	5

Ферменты являются катализаторами биохимических процессов в организме. Они катализируют реакции с участием субстратов (реагентов).

4.1. Используя следующий механизм действия ферментов на субстрат и квазистационарное приближение выразите максимальное значение скорости получения продукта, V_{\max} , через начальную концентрацию фермента, $[E]_0$:



4.2. Для этой же схемы выразите значение скорости получения продукта V через V_{\max} , концентрацию субстрата, [S], и константу Михаэлиса, K_m . Какое значение будет у скорости, когда концентрация субстрата будет равна константе Михаэлиса по значению?

4.3. Изобразите графически зависимость скорости данной реакции от концентрации субстрата. Также изобразите на графике зависимость $1/V$ от $1/[S]$.

№11-5-2018 РХО. Аналитика. 8 баллов.

Пункт	5.1.	5.1.2.	5.2.a	5.2.б	5.3.	<input type="checkbox"/>
Баллы	2	1	1.5	1.5	2	8

Юный химик взвесил 1.5 г железных кнопок и нагрел их со 100 мл раствора лимонной кислоты H_3Cit (см. рисунок). Сразу после исчезновения ржавчины (но пока железо еще не начало растворяться) он слил всю жидкость и повторил нагревание со свежей порцией раствора лимонной кислоты. Декантировав раствор после окончания реакции (нерастворившиеся кнопки весили 0.1 г), он

выпарил раствор досуха. Сухую соль (одноводный средний цитрат) он поместил во взвешенную пробирку, заткнул ее стекловатой и прокалил, проветривая комнату, чтобы не отравиться образующимся газом. Твердый продукт, общая масса которого составила 1.0 г притягивался магнитом. Когда он сыпал вещество из пробирки, оно сгорало на воздухе, образуя красивые искры. На стенках пробирки осталась сажа.

5.1. Приведите реакции растворения кнопок и ржавчины, считая ее соответствующей составу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, простейшее уравнение разложения цитрата и реакцию горения продукта.

5.1.2. Рассчитайте массу растворенной ржавчины.

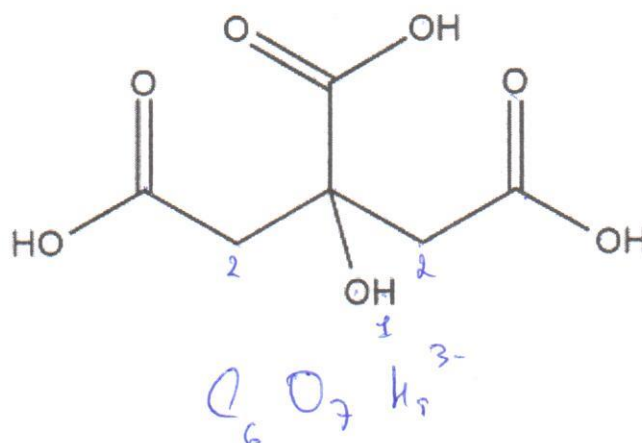
5.2. а) Рассчитайте, какое минимальное количество серной кислоты следует разбавить водой до 100 мл, чтобы обеспечить полное растворение 0.4 г ржавчины.

5.2.б) Оцените, мог ли юный химик полностью перевести эту массу ржавчины в раствор, используя такой же объем лимонного сока (67 г/л лимонной кислоты)? Предварительно рассчитайте концентрацию свободного Fe^{3+} в такой системе.

5.3. Во сколько раз будут отличаться скорости растворения в лимонном соке и в 0.005 М серной кислоте: а) ржавчины и б) железа? Для ответа рассчитайте pH кислоты, запишите схемы реакций и выражения для их скоростей.

Произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $K_s = 4 \cdot 10^{-38}$; константы кислотности: $K_a(\text{H}_3\text{Cit})$ $8.4 \cdot 10^{-4}$, $1.7 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ $1.74 \cdot 10^{-5}$; константа устойчивости цитрата железа: $\beta(\text{FeCit}) = 10^{11.2}$; мольная доля цитрат-иона $\alpha(\text{Cit}^{3-})$ в зависимости от pH приведена в таблице:

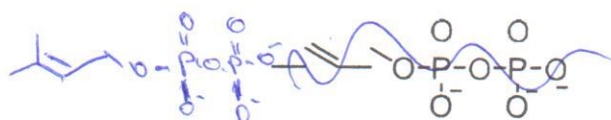
pH	1.0	1.4	1.8	2.2	2.6	3.0	3.4	3.8	4.2
$\alpha(\text{Cit}^{3-})$	$5.6 \cdot 10^{-12}$	$8.9 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$2.01 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$3.08 \cdot 10^{-6}$	$2.83 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-4}$	$1.27 \cdot 10^{-3}$



№11-6-2018 РХО. Химический синтез природного вещества –Фарнезола. 7 баллов.

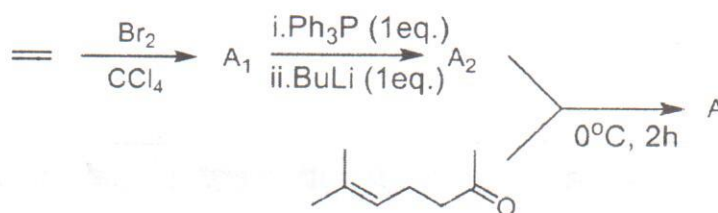
Пункт и вещества	6.1.	A ₁	A ₂	A	B	C	D	E	6.2.2.	□
Баллы	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1.5	0.5	7

Фарнезол (E) является ациклическим спиртом который хорошо растворяется в маслах, но не растворяется в воде. Его применение широко распространено в народной медицине в качестве составного компонента в растениях *Acacia farnesiana* (Акация Фарнеза), известная благодаря своим сильным антибактериальными свойствами и лечению малярии:

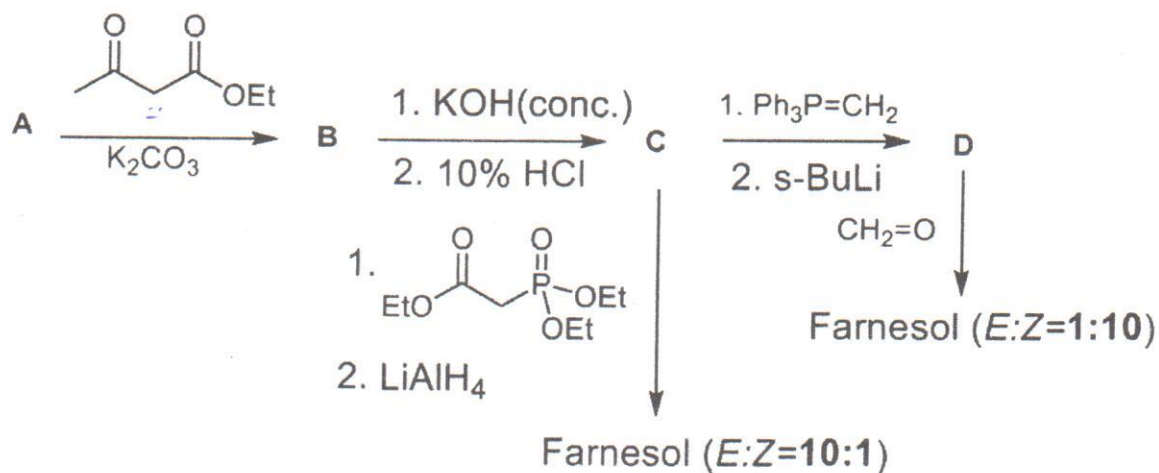


6.1. Нарисуйте структуру терпена, если он принадлежит к классу алкадиенов.

6.2. Синтез (E)-Фарнезола *in vitro* (в лаборатории) начинается с A. Он является производным другого природного соединения, изомера главного компонента розового масла –Гераниола. Установите структуры A₁, A₂, A.



6.2.1. Определите структуру веществ B, C, D и (E)-Фарнезола(1.5 x4=6 балл).



6.2.2. Укажите способ разделения измеров (1 балл).

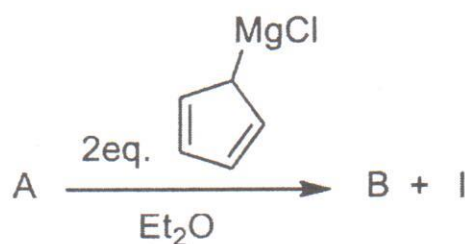
№11-7-2018 РХО. Комплекс металла и его свойства. 8 баллов.

Пункт и вещества	A	B	B ₁	I	7.3.	7.4.	7.4.1.	C	D	E	□
Баллы	0.5	1	1	1	1	0.5	1	0.5	0.5	1	8

Вещество А является биннарным ионным соединением, производимое в промышленности в большом количестве для разных целей, в том числе для очищения сточных вод путем выщелачивания.

7.1. Определите вещество **А** если массовая доля хлора в этом веществе составляет 65.59%.

В Металлорганической химии, это вещество является прекурсором для синтеза первого в мире простейшего металлокомплекса:



7.2. Напишите структуру **В**, его конформера (**В₁**) и структуру **I**.

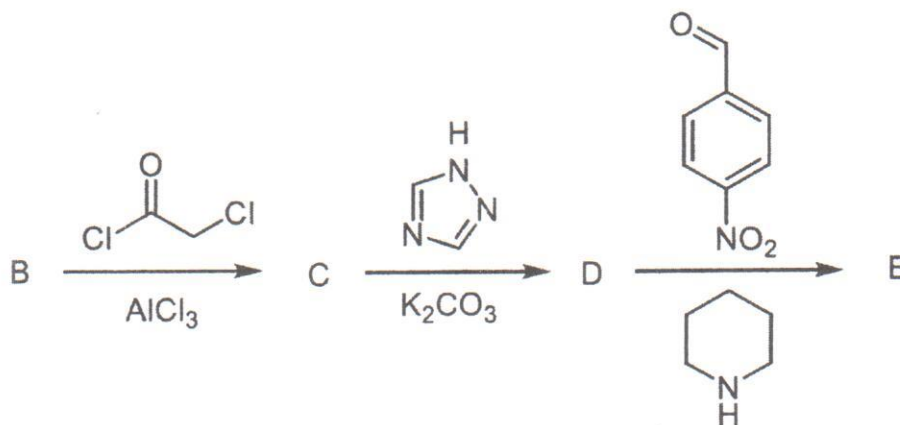
7.3. Используя распределение Максвелла, рассчитай процентное содержание каждого конформера при комнатной температуре, если энергия транс-конформера составляет -3.407×10^{-21} Дж, а энергия цис-конформера -2.726×10^{-21} Дж.

Комплекс **В** также интересен многим научным группам за его относительно малый восстановительный потенциал $E_{\text{red}} = 0.05\text{V}$ и как катализатор в фотохимических процессах.

7.4. Напишите полуреакцию окисления-восстановления комплекса **В**, а также степень окисления металлов этой реакции.

7.4.1. Можно ли выбрать комплекс **В** в качестве стандартного электрода? Обоснуйте ответ, учитывая структуру комплекса и общего правила для них.

7.5. Производное комплекса **В**, вещество **Е** является биологически активным веществом против ВИЧ-нуклеазы. Расшифруйте цепочку превращения синтеза этого вещества и установите структуры (**С**, **D** и **E**).



№11-8-2018 РХО. Самый крепкий бронезиелет в мире. 8 баллов.

Пункт и вещества	8.1.	8.1.1.	8.2.	A	B	Reagent 1.	C	D	E	Reagent 2.	8.4. a	8.4. b	8.4. c	□
Баллы	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	0.5	8

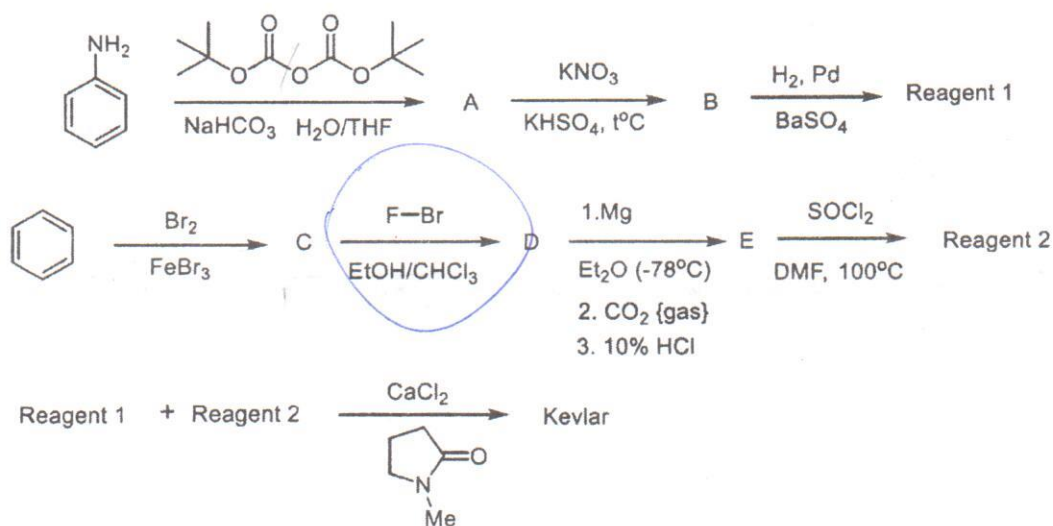
8.1. Нарисуйте структуры следующих полиэлектролитов:

- а) поли(2-аминопропановой кислоты); б) поли(метакриловой кислоты);
 с) поли(акриловой кислоты); д) поли(1.4-диаминофенил-терeftаловой кислоты); е) поли(4стиролсульфоновой кислоты);

8.1.1. Определите какие из вышеуказанных полимеров являются сильными, а какие слабые полиэлектролиты.

8.2. Поли(1.4-диаминофенил-терeftалевая кислота) имеет промышленное значение в военном деле путем многослойной обвивки из него изготавливают самый прочный в мире бронезиелет – Кевлар, исходя из структуры полимера объясните столь высокую прочность полимера.

8.3. Синтез прекурсоров для приготовления Кевлара показано в ниже приведенной цепочке:



Определите структуры A, B, Reagent 1, C, D, E и Reagent 2.

8.4. Считая, что полимеризация Кевлара идет путем поликонденсации его мономера, в некоторый момент времени потря массы реакционной смеси составила 12.88%. Остаточная жидкость реакционной смеси при этом составила 0.11% (по весу) Рассчитайте:

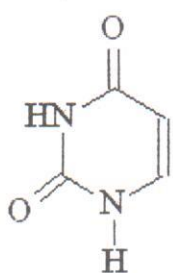
- конверсия ацилхлоридных групп;
- среднечисловую степень полимеризации кевлара;
- среднечисловую молекулярную массу полученного кевлара.

№11-9-2018 РХО. Нуклеиновые кислоты. 7 баллов.

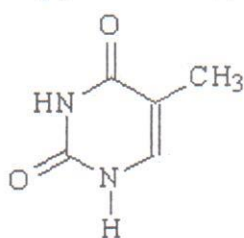
Пункт и вещества	9.1	9.2. а	9.2. б	9.3	9.4	A	B	C	D	E	□
Баллы	0,5	0,5	0,5	1	1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	7

Нуклеиновые кислоты представляют собой полимеры, построенные из нуклеотидов, соединенных между собой фосфодиэфирными связями. Каждый нуклеотид состоит из остатков азотистого основания, пентозы и фосфорной кислоты. Существует два различных типа нуклеиновых кислот – дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) и рибонуклеиновые кислоты (РНК).

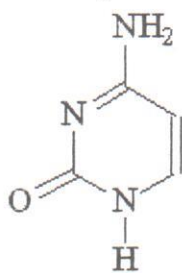
Различают пиримидиновые и пуриновые основания, называемые также соответственно пиримидины и пурины. К пиримидинам относятся урацил, тимин и цитозин, к пуринам – аденин и гуанин:



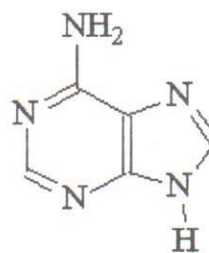
Урацил
(У)



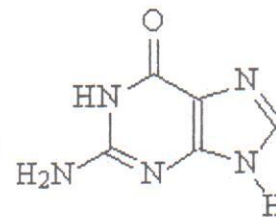
Тимин (Т)



Цитозин
(Ц)



Аденин (А)



Гуанин (Г)

В состав ДНК входят тимин, цитозин, аденин и гуанин, в состав РНК – те же основания, только вместо тимина входит урацил.

9.1. ДНК состоит из двух цепей, образующих правовращающую спираль, в которой обе полинуклеотидные цепи закручены вокруг одной и той же оси. Азотистые основания находятся внутри, а углеводные компоненты – снаружи.

Нарисуйте пространственную структуру ДНК. Укажите направление цепи в молекуле.

9.2. В 1960 году Маршалл Ниренберг расшифровал генетический код, в своем эксперименте по синтезу полинуклеотидной цепи, состоящей исключительно из урациловых остатков. После поместил это вещество в пробирку, содержащее все компоненты нужные для синтеза белка.

а. Какой полипептид образовался в результате синтеза?

б. Какой полипептид образовался бы, если в данную «бесклеточную» систему добавить поли(А), поли(Ц) и поли(Г)?

9.3. Напишите реакцию депуринизации, где происходит самопроизвольное отщепление аденина и гуанина.

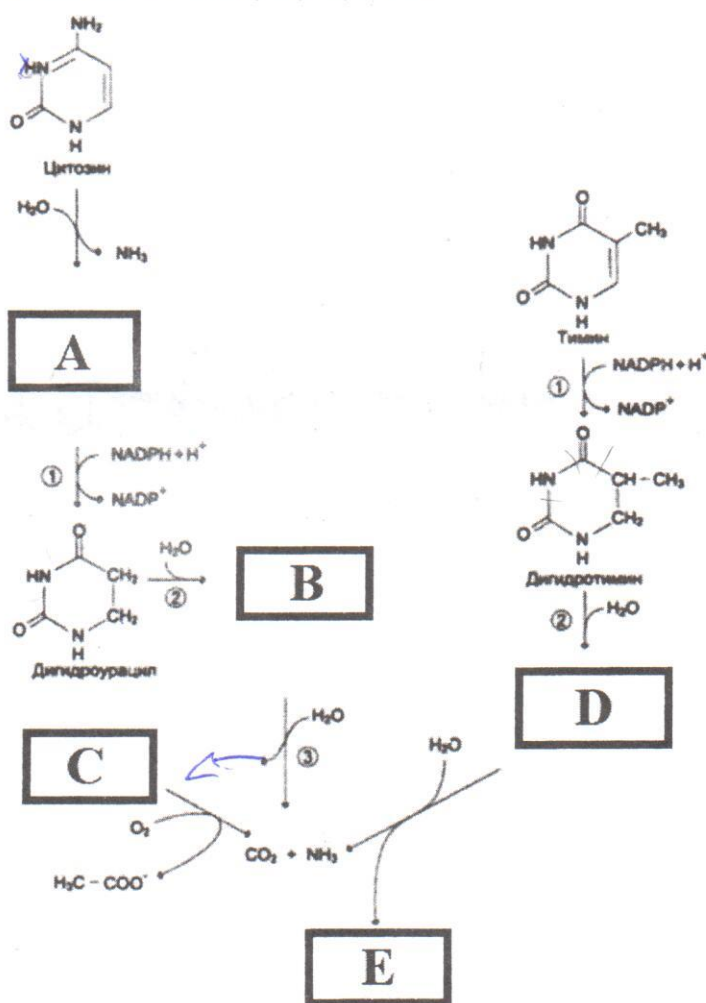
9.4. Помимо использования в качестве строительных блоков ДНК и РНК, нуклеотиды выполняют множество других функций в клетке. Многие ферментативные реакции включают перенос электронов или групп атомов с

одного субстрата на другой. В таких реакциях всегда принимают участие вспомогательные соединения (коферменты), которые выполняют функцию промежуточных переносчиков атомов или функциональных групп. Наиболее важные окислительно-восстановительные коферменты это НАД (никотинамидадениндинуклеотид) и ФАД (флавинадениндинуклеотид), которые подвергаются обратимому окислению и восстановлению во время ряда метаболических реакций.

Напишите структурные формулы кофермента А, НАД и ФАД. Каковы функциональные различия между ними?

9.5. Катаболизм пиримидиновых нуклеотидов.

Ниже приведена схема катаболизма пиримидиновых оснований. Напишите структурные формулы соединения А, В, С, D, E.



1 — дигидропиримидиндегидрогеназа; 2 — дигидропиримидинциклогидролаза; 3 — уреидопропионаза.

2 —

№11-10-2018 респ. Элементы теории кристаллического поля. 9 баллов.

Пункты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	□
Баллы	2	1	1	1	1	0.5	1	0.5	1	9

1. Нарисуйте диаграмму расщепления d-орбиталей комплексобразителя в сферическом, октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов. Нарисуйте расположение d_e и d_{θ} орбиталей.
2. Расположите нижеперечисленные лиганды в порядке повышения энергии расщепления: Br^- , F^- , OH^- , I^- , H_2O , Cl^- , NH_3 , CN^- , F^- . (всего 1 балл, а за каждую ошибку - 0,1 б)
3. Напишите уравнение для вычисления энергии расщепления в расчета на 1 моль поглощающего вещества, указывая что и как обозначено!

Различным окрашенным участкам видимой части спектра соответствуют следующие длины волн (нм):

Фиолетовый	Голубой	Зеленый	Желтый	Оранжевый	Красный
400-424	424-490	490-575	575-585	585-647	647-710

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

Поглощаемая часть	Фиолетовая	Синяя	Голубая	Сине-зел.	Зеленая
Окраска вещества	Зелено-желт.	Желтая	Оранжевая	Красная	Пурпурн.

4. Объясните, почему соединения меди (II) окрашены, а соединения меди (I) нет!
5. Для комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 304 нм, а для иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ - длине волны 365 нм. Вычислите энергию расщепления d-подуровня в этих комплексных ионах. Как изменяется сила поля лиганда при переходе от NH_3 к H_2O ?
6. Какова окраска соединений марганца (III) в водных растворах, если для иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \Delta = 250,5$ кДж/моль. Какой длине волны соответствует максимум поглощения видимого света этим ионом?
7. Для иона $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \Delta = 321,6$ кДж/моль. Определите окраску этого иона и положения максимума поглощения.
8. Почему бесцветны ионы Ag^+ и Zn^{2+} ?
9. Какие из перечисленных ионов бесцветны и почему? (во второй строчке напротив бесцветного иона напишите слово «бесцветен»!)

Ион	$[\text{CuCl}_2]^-$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	$[\text{FeCl}_4]^-$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$