

Решения теоретического тура ОХО-2001 для 11 класса

№11-1-2001обл.

Потенциал серебряного электрода определяется уравнением:

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} + 0,059 \lg C^*_{\text{Ag}^+}.$$

Как видно, его значение зависит только от концентрации ионов серебра в растворе, образовавшийся за счет растворимости AgI.

$$0,325 = 0,799 + 0,059 \lg C^*_{\text{Ag}^+}, \text{ Отсюда : } \lg C_{\text{Ag}^+} = -0,474/0,059 = -8,0339 = 9,9661.$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 9,249 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Такая же концентрация и ионов иода в растворе: $C_{\text{I}^-} = 9,249 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

$$\text{PP}_{\text{AgI}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{I}^-} = (9,249 \cdot 10^{-9})^2 = 8,555 \cdot 10^{-17}.$$

Табличная величина $\text{PP}_{\text{AgI}} = 8,555 \cdot 10^{-17}$.

№11-2-2001обл.

Обозначим энергию активации в присутствии катализатора через E_A , а в присутствии катализатора – через E'_A . Соответствующие константы скорости реакции обозначим через k и k' и запишем соответствующие уравнения Аррениуса:

$$k = A_{\text{exp}}(-E_A/RT)$$

$$k' = A_{\text{exp}}(-E'_A/RT)$$

Поделим второе уравнение на первое:

$$k'/k = \exp(-E'_A/RT)/\exp(-E_A/RT).$$

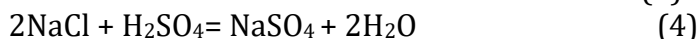
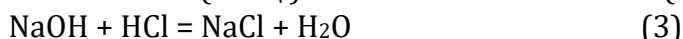
Логарифмируя, получаем:

$$\ln(k'/k) = (E_A - E'_A)/RT = (76-50) \cdot 10^3/8,31 \cdot 300 = 26 \cdot 10^3/2493 = 10,43;$$

$$\text{Отсюда } k'/k = 3,4 \cdot 10^4$$

Ответ: добавление катализатора увеличило скорость реакции в 34 тысячи раз.

№11-3-2001обл.



Пусть в смеси было x молей NaCl и y молей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Масса смеси равна:

$$m = m(\text{NaCl}) + m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 58,5 \cdot x + 171 \cdot y = 2,88 \quad (5)$$

$$\text{Найдем количества веществ: } n(\text{NaOH}) = V \cdot \rho \cdot w/M = 17,7 \cdot 1,13 \cdot 0,12/40 = 0,06 \text{ молей;}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V = 0,67 \cdot 0,015 = 0,01 \text{ молей.}$$

По реакции (4) с серной кислотой прореагировало 0,02 моля NaOH,

следовательно 0,06 - 0,02 = 0,04 моля NaOH прореагировало с HCl,

которой также было 0,04 моля.

$$\text{Из уравнений (1) и (2) следует, что } x + 2 \cdot y = 0,04 \quad (6)$$

Решая систему уравнений (5) и (6), находим:

$$x = 0,02 = n(\text{NaCl}); m(\text{NaCl}) = 0,02 \cdot 58,5 = 1,17 \text{ г;}$$

$$y = 0,01 = n(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}); m(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \cdot 171 = 1,71 \text{ г;}$$

$$\text{Массовые доли равны: } w(\text{NaCl}) = 1,17/2,88 \cdot 100\% = 40,6\%,$$

$$w(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1,71/2,88 \cdot 100\% = 59,4\%.$$

$$\text{Объем HCl равен: } V(\text{HCl}) = 0,04 \cdot 22,4 = 0,896 \text{ л.}$$

Ответ: 40,6% NaCl, 59,4% $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,896 л HCl.

№11-4-2001обл

Количество электричества, прошедшего через раствор $Q = It = 8 \cdot 60 \cdot 0,1 = 48$ Кл. **0,5 балл**

Зная, что число Фарадея $F = 96500$ Кл/моль, рассчитаем количество вещества эквивалентов ($n_{\text{ЭКВ}}$), выделяющееся за время электролиза: $(n_{\text{ЭКВ}}) = Q/F = 4,974 \cdot 10^{-4}$ моль. **0,5 балл**

Определим молярные массы эквивалентов в электрохимической реакции:

$M_{\text{ЭКВ}}(X) = (0,1775 - 0,0892) / (n_{\text{ЭКВ}}) = 177,5$ г/моль; **0,5 балл**

$M_{\text{ЭКВ}}(Y) = (0,867 - 0,85) / (n_{\text{ЭКВ}}) = 34$ г/моль; **0,5 балл**

$M_{\text{ЭКВ}}(Z) = 0,0537 / n_{\text{ЭКВ}} = 108$ г/моль; **0,5 балл**

$M_{\text{ЭКВ}}(\Gamma) = 0,1765 / n_{\text{ЭКВ}} = 35,5$ г/моль. **0,5 балл**

Поскольку по условию задачи Z – простое вещество, единственное решение: Z – серебро (Ag).

По значению молярной массы эквивалентов газа Г легко предположить, что Г – это хлор (Cl₂) полученный на аноде при окислении ионов Cl⁻. **Но ионы Ag⁺ и Cl⁻ в водном растворе**

реагируют, образуя осадок: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$. **1 балл**

Очевидно, что или ион Ag⁺ или ион Cl⁻ замаскированы веществом Y, которое выделяется при электролизе: $\text{AgCl} \cdot Y_n \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 \uparrow + \text{Ag} \downarrow + nY$.

При n = 1 молярная масса вещества Y равна M(Y) = 34 г/моль,

при n = 2 " M(Y) = 17 г/моль,

при n = 3 M(Y) = 11,3 г/моль и т.д.

Очевидно, что условию задачи соответствует только вещество с молярной массой 17 г/моль, это - аммиак. Тогда X – [Ag(NH₃)₂]Cl, Y – NH₃ и при электролизе происходит следующая электрохимическая реакция:

Катод: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- = \text{Ag} \downarrow + 2 \text{NH}_3$

Анод: $2 \text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2 \uparrow$

Молярная концентрация [Ag(NH₃)₂]Cl в исходном растворе равна 0,001 моль/л молярная концентрация NH₃ - 0,05 моль/л. Интересно отметить, что молярная масса эквивалентов NH₃ в электрохимической реакции превышает молярную массу. Это связано с тем, что две молекулы NH₃ выделяются при присоединении одного электрона к комплексному катиону [Ag(NH₃)₂]⁺

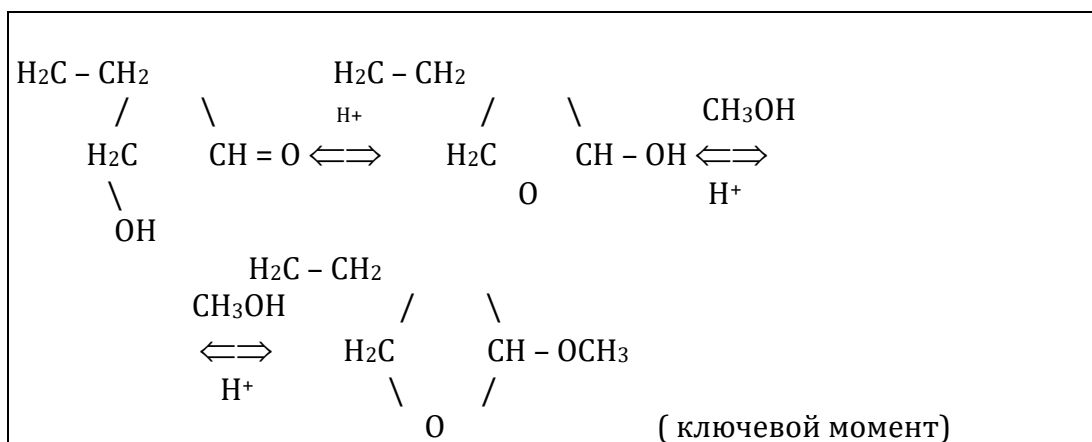
№11-5-2001обл

Соединения X и Y принадлежат к гомологическим рядам C_nH_{2n}O₂. Они не являются карбоновой кислотой и ее метиловым эфиром (отсутствие реакций с гидрокарбонатом, для эфира – его гидролиз). Такими же молекулярными формулами обладают гидроксикарбонильные соединения и их эфиры (полуацетали и ацетали), гидроксипроизводные кислородсодержащих гетероциклов, их эфиры и гетероциклы с двумя атомами кислорода в цикле.

Легкость протекания реакции с метанолом типична для полуацетали, **1 балл**

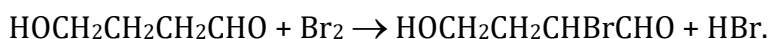
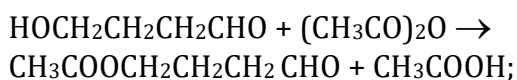
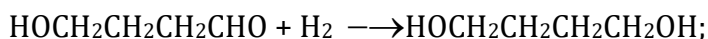
поэтому наиболее вероятно предположить, что соединение X является 4-гидроксипропаналем, который в присутствии каталитических количеств кислоты может превращаться в пятичленный циклический полуацеталь X₁ в результате внутримолекулярного присоединения гидроксильной группы к альдегидной группе той же молекулы: **1 балл**

Полуацеталь X_1 с метанолом образует полный ацеталь Y . Ни исходный гидроксиальдегид X , ни полный ацеталь Y не реагируют с раствором гидрокарбоната калия. Изомерные 2- и 3-гидроксибутанали, как и гидроксибутаноны, не будут образовывать циклических внутренних полуацеталей из-за невыгодности образования малых циклов.



Для 4-гидроксибутанала можно осуществить разнообразные реакции как по альдегидной и гидроксильной группам, так и по радикалу, например:

Ni



3) В структуре соединения Y имеется хиральный центр (асимметрический атом углерода), поэтому это соединение может существовать в виде двух пространственных изомеров, которые по-разному отклоняют плоскость поляризации плоскополяризованного света.

№11-6-2001обл.

1. Только для ядерной реакции распада радиоактивного углерода ${}^m_n\text{C}$ точно известны продукты реакции, т.е. только по ней можно найти n и m . ${}^m_n\text{C} = {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$, следовательно $n = 7 + (-1) = 6$, а $m = 14 - 0 = 14$. Образование ${}^{14}_6\text{C}$ идет согласно уравнению: ${}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} = {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{p}$ (1), а распад: ${}^{14}_6\text{C} = {}^{14}_7\text{N} + {}^0_{-1}\beta$ (2).

1. Наиболее вероятный путь распространения изотопа углерода. ${}^{14}_6\text{C}$ окисляется (сгорает) в атмосфере до CO_2 и по ней распространяется на всю планету. Далее, CO_2 может поглощаться растениями (фотосинтез) и через них по цепи живыми организмами (животными, людьми и т.д.).

$$2. \quad m = m_0 \cdot (1/2)^{t/\tau} \quad \text{или} \quad \ln(m/m_0) = t/\tau \cdot \ln 0,5, \quad \text{откуда} \quad t = \frac{\tau \cdot \ln m/m_0}{\ln 0,5}.$$

Образец постоянно испускает 26,5 частиц/с, т.е. β -частиц. Из уравнения реакции (2) следует, что число распадающихся изотопов ${}^{14}_6\text{C}$ равно числу β -частиц. За период $t=5600$ лет

$$\text{распадется } m/2 \text{ } {}^{14}_6\text{C}. \quad \text{Выразим } m/2 \text{ через число частиц: } N(\beta) = N({}^{14}_6\text{C}) = \frac{m \cdot N_A}{2M({}^{14}_6\text{C})} = (6,02 \cdot 10^{23} \text{ч}$$

$m)/28 = 0,215 \cdot 10^{23} \text{ч} \cdot m$. Учитывая, что $5600 \text{ лет} = 1,766 \cdot 10^{11} \text{ с}$, составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{за } 1,766 \cdot 10^{11} \text{ с выделяется} - 0,215 \cdot 10^{23} \text{ч} \cdot m \text{ } \beta\text{-частиц,} \\ \text{а за } 1 \text{ с выделяется} - 26,5 \text{ } \beta\text{-частиц.} \end{array}$$

Откуда $m = (26,5 \cdot 1,766 \cdot 10^{11} \text{ с}) / (0,215 \cdot 10^{23} \text{ч}) = 2,177 \cdot 10^{-10} \text{ г}$.

$$\text{Тогда } t = \frac{5600 \text{ лле} \cdot \ln(2,177 \cdot 10^{-10} \text{ г}/2,23 \cdot 10^{-7} \text{ г})}{\ln 0,5} = \frac{5600 \text{ лле} \cdot (-6,93)}{-0,693} = 56000 \text{ лет.}$$

4. К сожалению, ответить на этот вопрос невозможно, потому что закон радиоактивного распада – статистический, он справедлив только для большого числа частиц. Когда же атомов несколько, можно говорить лишь о вероятности того или иного события их жизни.

За время t (период полураспада) атом может либо остаться без изменений, либо распасться, причем вероятность каждого события равна 0,5. Если наш атом "выживет", то вероятность его распада в течение следующего периода t нисколько не изменится: предыстория атома не оказывает влияния на дальнейшие события; атом "не помнит" что с ним было раньше. Пусть, например, атом пережил $5t$. Вероятность того, что атом снова (в шестой раз) выживет, снова равна в точности 0,5.

Сколько же может прожить наш изотоп? Вероятность того, что он проживет $2t$, равна $1/4$; для $3t$ - $1/8$; а вероятность прожить $10t$ уменьшится до $(1/2)^{10} = 1/1024$. Для единственного атома шанс небольшой, но когда атомов очень много, то многие из них, конечно, проживут и $10t$, и $20t$, и даже больше.

№11-7-2001обл

1) $\text{RNH}_2 + \text{HNO}_2 = \text{RON} + \text{N}_2 \uparrow$, если R- не ароматический радикал.

2) Если предположить, что в состав белка не входят лизин и другие аминокислоты с основным радикалом, то в молекуле белка будет одна свободная аминогруппа и из одного моля белка выделится один моль азота, поэтому молярная масса белка равна $1,000/(0,0698/22,4) = 321 \text{ г/моль}$.

При грубом округлении количества азота ($0,0698/22,4 \approx 0,0031$ моль) получается молярная масса белка 323 г/моль . Однако такое решение считалось неверным, поскольку точность округления должна соответствовать точности исходных данных, т.е. минимум три значащие цифры.

3) Объем азота, выделившегося после гидролиза белка, в три раза превышает объем азота, выделившегося при реакции белка с азотистой кислотой. Это означает, что при гидролизе белка образовались три свободные аминогруппы, т.е. три аминокислоты.

4) Состав аминокислот можно определить по молярной массе белка. Из возможных продуктов сгорания аминокислот с сероводородом реагирует только SO_2 , откуда следует, что белок содержит серу (в составе цистеина или метионина). Молярной массе 321 г/моль соответствуют следующие комбинации аминокислот:

Цистеин (M=121) – аланин (M=89) – глутаминовая кислота (M=147),

Цистеин (M=121) – валин (M=117) – треонин (M=119),

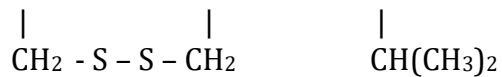
Цистеин (M= 121) – лейцин (M=131) – серин (M=105),

Метионин (M=149) – аланин (M=89) – треонин (M=119).

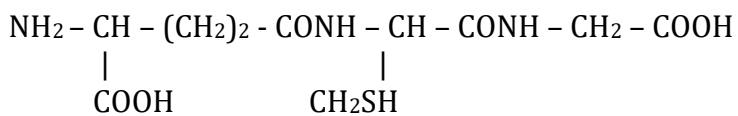
Каждая из этих комбинаций засчитывалась как правильная, поскольку экспериментальные данные не позволяют выбрать одну из них. Названию глутатион больше подходит первая комбинация.

Было найдено еще одно оригинальное решение: белок состоит из двух остатков цистеина (M=121) и одного остатка валина (M=117). В этом случае молярная масса белка должна быть равна $121+121+117-36=323 \text{ г/моль}$, однако два атома водорода можно убрать за счет дисульфидного мостика и получить окисленную форму с молярной массой 321 г/моль , например:





В действительность формула глутатиона следующая:



Т.е. этот белок образован глутаминовой кислотой, цистеином и глицином. Автор задачи допустил ошибку, перепутав аланин с глицином, однако на смысл задачи это не влияет. Некоторые школьники, знакомые с элементами биохимии, приводили правильную формулу глутатиола без расчетов. Такое решение считалось ошибочным, поскольку оно противоречило «экспериментальным» данным и основывалось на знаниях, а не на рассуждениях.