

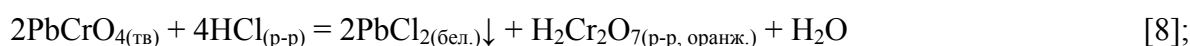
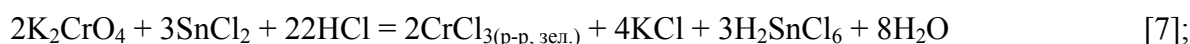
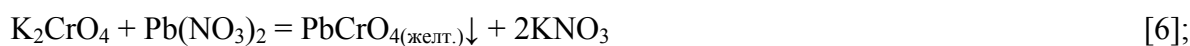
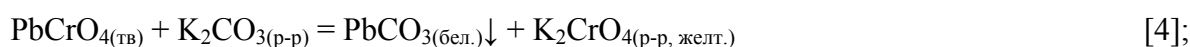
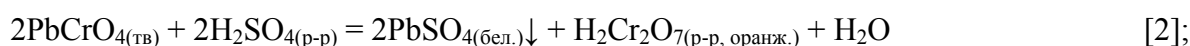
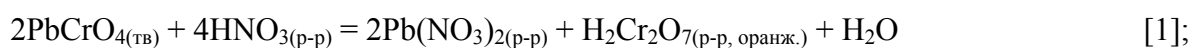
Одиннадцатый класс

Решение 11-1 (В. А. Емельянов)

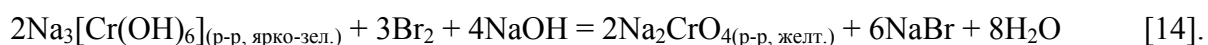
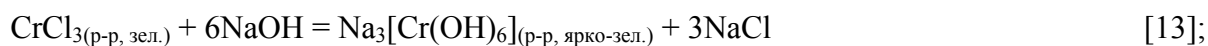
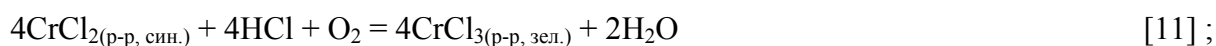
1. Установить металл **М**, открытый Вокеленом, нам поможет анализ химических свойств металла. Свое название этот металл получил от греческого слова «хрома» - цвет, краска, именно за разнообразие окрасок образуемых им соединений.

2. По условию, в состав крокоита входят хром (16,1 %) и кислород (19,8 %), в сумме составляя 35,9 %. Поскольку минерал назывался «сибирский красный свинец» и давал белые осадки с серной и соляной кислотами, можно полагать, что этот минерал содержит свинец. Предположив, что его доля составляет $100 - 35,9 = 64,1$ %, попробуем вычислить состав крокоита: $\text{Pb} : \text{Cr} : \text{O} = 64,1/207,2 : 16,1/52 : 19,8/16 = 0,31 : 0,31 : 1,24 = 1 : 1 : 4$. Таким образом, состав минерала PbCrO_4 , а его химическое название – хромат свинца.

3. Уравнения реакций:



Красные кристаллы, остающиеся после отделения хлористого свинца и испарения раствора, являются хромовым ангидридом, масса которого приблизительно вдвое превышает массу содержащегося в нем хрома (100:52).



5. У Лемана раствор крокоита в соляной кислоте получился зеленым, а у Вокелена – оранжевым. Следовательно, в эксперименте Лемана степень окисления хрома уменьшилась от +6 до +3, а в эксперименте Вокелена не изменилась (см. уравнения [3] и [8]). Окислительный потенциал пары $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ ($\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$) растет с

ростом концентрации H^+ , а пары Cl^0/Cl^{-1} ($Cl_2 + 2e = 2Cl^-$) падает с ростом концентрации Cl^- . Иначе говоря, глубина протекания реакции [3] с ростом концентрации HCl возрастает, откуда следует, что Леман растворял крокоит в более концентрированной соляной кислоте.

Система оценивания:

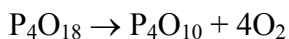
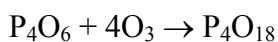
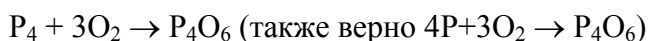
1. Хром 1 б, происхождение названия 1 б 1б.+1б = 2 балла
 2. Состав крокоита 1 б, название 1 б 1б.+1б = 2 балла
 3. Уравнения реакций [1-14] по 1 б (H_2CrO_4 в 1, 2, 8 по 0,5 б) 1б.×14 = 14 баллов
 4. Верный ответ 1 б, пояснение 1 б 1б.+1б = 2 балла
- Всего** **20 баллов**

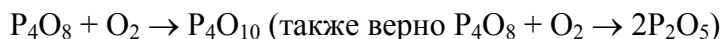
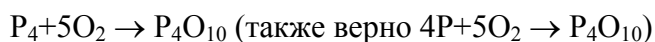
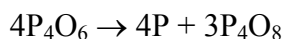
Решение 11-2 (А. А. Дроздов, М. Н. Андреев)

1. Из анализа схемы можно утверждать, что X и Y простые вещества одного элемента. (Вещества II – V по условию являются бинарными. Превращение I – IV может быть осуществлено непосредственно взаимодействием с X или через последовательное присоединение X, Y и отщепления X (см. схему). Отсюда следует, что X и Y простые вещества одного и того же элемента. Также при -78^0 в дихлорметане проводится озонлиз, следовательно вещество Y-O₃ и X-O₂. Найдём соотношения массовых долей кислорода и элемента Z. Приведем их к целочисленному виду $(O) = 3 * (\omega_O / \omega_Z) / (\omega_O / \omega_Z)_{min}$. Получим простейшие формулы каждого из оксидов ZO₃ ZO₉ ZO₅ ZO₄. Из чего находим $M(Z) = 62$ г/моль, что соответствует двум атомам фосфора P₂. Таким образом, Z – это фосфор, и II-V различные его кислородные соединения.

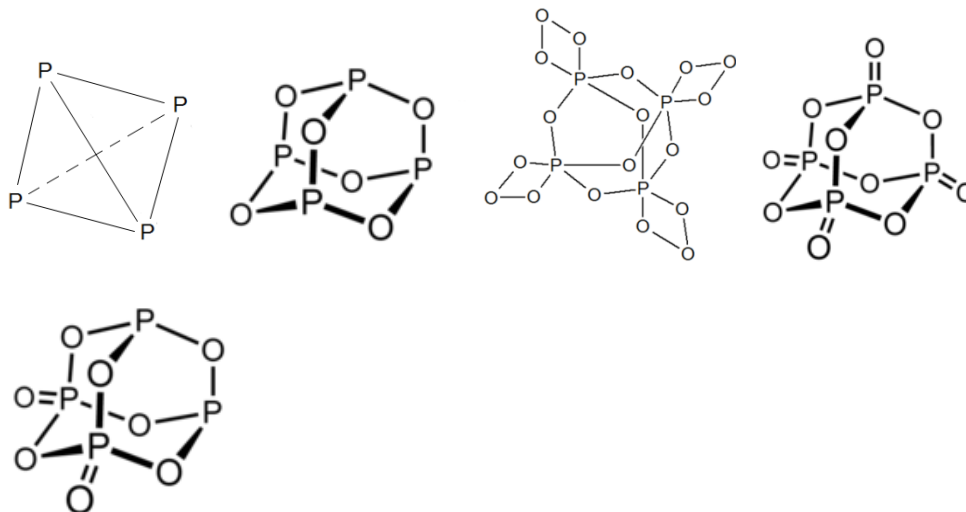
	$\omega_Z(\%)$	$\omega_O(\%)$	ω_O/ω_Z	(O)
II	56,36	43,64	0,774	3
III	30,10	69,90	2,322	9
IV	43,66	56,34	1,291	5
V	49,21	50,79	1,032	4

Уравнения реакций:





2. Структуры веществ I-V приведены ниже.



Вещество I – фосфор. Подходит как белый (тетраэдры P_4), так и красный (цепочки из атомов фосфора).

	$\omega_z(\%)$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Формула
II	56,36	23,8	P_4O_6
III	30,10	-35,разл	P_4O_{18}
IV	43,66	360, возГ	P_4O_{10}
V	49,21	180, возГ	P_4O_8

I – фосфор P, X- кислород O_2 , Y – озон O_3 .

3. Реакционный сосуд погружают в растворитель с сухим льдом. Температура плавления растворителя должна быть ниже -78° , температуры сублимации сухого льда.

Система оценивания:

1. *Обоснование X, Y.* 2 балла
 2. *Обоснование Z, его описание.* 2 балла
 3. *Формулы неизвестных соединений - по 1 баллу за формулу (достаточно $PO_2, P_2O_5, P_2O_9, P_2O_3$)* 4 балла
 4. *Уравнения реакций - по 1 баллу за каждое.* 6 баллов
 5. *Структурные формулы - по 1 баллу за каждую* 5 баллов
 6. *Ответ на третий вопрос* 1 балл
- Итого** 20 баллов

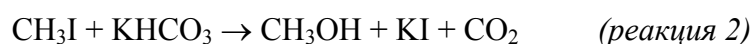
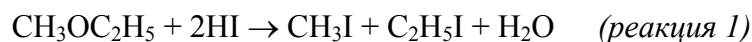
Решение 11-3 (С. С. Чуранов)

1-2. **A** является органическим веществом, **B** – иодопроизводным. Если **B** содержит 1 атом иода, то молярная масса иодопроизводного C_xH_yI равна $M = 127/0,852 = 149$. Тогда $(12x + y) = 22$. В целых числах x и y уравнение химически осмысленного решения не имеет (дает формулу $CH_{10}I$). Для диодопроизводного уравнение $12x + y + 254 = 298$ дает выражение $12x + y = 44$ ($x = 3, y = 8$) и формулу $C_3H_8I_2$. Такого вещества существовать не может. Тем не менее, результат объясним, если **B** представляет собой смесь CH_3I и C_2H_5I . Эти данные согласуются с составом жидкости **C**, для которой $C : H = (1310/44) : (892/9) = 3 : 10$. При этом жидкость **C** содержит кислород, т.к. сумма масс углерода и водорода в продуктах сгорания меньше массы взятой навески, а помимо углерода и водорода в состав продуктов сгорания входит только кислород. С учетом разности масс, приходящейся на кислород, соотношение атомов $C : H : O = 3 : 10 : 2$ удовлетворяет эквимольной смеси $CH_3OH + C_2H_5OH$.

Материальный баланс первой реакции



позволяет предположить для **A** формулу C_3H_8O и строение метилэтилового эфира, который при нагревании с HI дал смесь алкилгалогенидов, а при их щелочном гидролизе – смесь спиртов.



Уравнения реакций сгорания в кислороде жидкости **C** (смеси метанола и этанола):



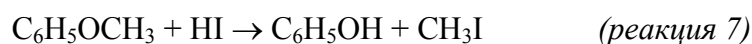
3. Изомерами ароматических соединений состава C_7H_8O являются бензиловый спирт, метиловый эфир фенола (анизол) и изомерные (*o*-, *m*-, *p*-) крезолы (метилфенолы). При нагревании с иодистоводородной кислотой они подвергаются следующим превращениям:

a) бензиловый спирт



(возможно также алкилирование с образованием бензилбензиловых спиртов $(C_6H_5CH_2)_n C_6H_5\text{-}n CH_2OH$ и соответствующих иодопроизводных);

б) анизол



(замена группы OH в феноле, в отличие от спиртов, не происходит, реакция используется как количественный метод определения групп CH₃O в ароматических производных).

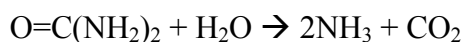
в) метилфенолы могут вступать только в обмен атомами водорода OH-групп (который может быть обнаружен при использовании кислоты, меченой дейтерием (DI)), но с обычной кислотой никаких изменений наблюдаться не будет.

Система оценивания:

1. Установление молекулярной формулы А.....	1 балл
2. Структурная формула А.....	1.5 балла
Состав жидкостей В и С.....	2 б. × 2 = 4 балла
Уравнения реакций 1-5.....	1 б. × 5 = 5 баллов
3. Структурные формулы изомеров C ₇ H ₈ O.....	1 б. × 5 = 5 баллов
Уравнения реакций 6 и 7.....	1 б. × 2 = 2 балла
Отсутствие реакции для метилфенолов.....	1.5 балла
Итого	20 баллов

Решение 11-4 (А. В. Бачева)

1. Уравнение гидролиза мочевины



2. Для вычисления константы скорости нужно определить порядок реакции. Поскольку гидролиз мочевины протекает в водном растворе, где вода является не только реагентом, но еще и средой протекания реакция, следовательно, ее количество (и концентрация) многократно превышает необходимую для реакции. По правилу избытка Оствальда порядок реакции по воде $n(\text{H}_2\text{O}) = 0$. Таким образом, скорость гидролиза будет определяться концентрацией карбамида, поэтому эта реакция первого порядка. Значит

$$-dC/dt = k \cdot C$$

$$\text{Отсюда } C = C_0 \cdot e^{-kt} \text{ или } \ln C = \ln C_0 - kt.$$

Поскольку данные приведены для продукта реакции, то

$$\ln ([P]_{\infty} - [P]) = \ln [P]_{\infty} - kt$$

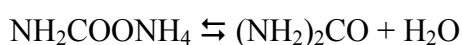
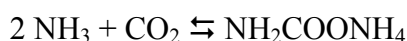
$$\text{или } k = 1/t \cdot \ln([P]_{\infty}/([P]_{\infty} - [P])).$$

Из таблицы видно, что $[P]_{\infty} = 0,76 \text{ М}$, из чего можно сделать вывод, что приведена концентрация аммиака.

Отсюда получаем для неферментативной реакции, например, при $t = 10^{-8}$ мин константа скорости $k = 4,4387 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 20$ мин $k = 4,44 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1}$ (или $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$), а для ферментативной реакции при $t = 10^{-9}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$, а при $t = 10^{-8}$ мин $k = 3 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ (или $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$).

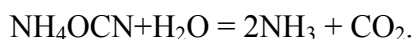
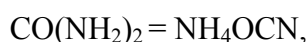
Время полупревращения $t_{1/2} = \ln 2/k$. Для неферментативной реакции $t_{1/2} = 1,56 \cdot 10^4$ мин или примерно 260 часов. Для ферментативной реакции $t_{1/2} = 2,31 \cdot 10^{-9}$ мин или примерно 14 микросекунд.

3. а) В промышленности мочевины получают по реакции Базарова:



На первой стадии взаимодействие аммиака и углекислого газа приводит к образованию карбамата аммония. На второй стадии карбамат аммония превращается в мочевины с отщеплением молекулы воды. Синтез проводят при повышенных температуре (180–230°C) и давлении (120–250 атм).

б) При нагревании в водном растворе происходит самопроизвольная изомеризация мочевины в цианат аммония с одновременным гидролизом до аммиака и углекислого газа:

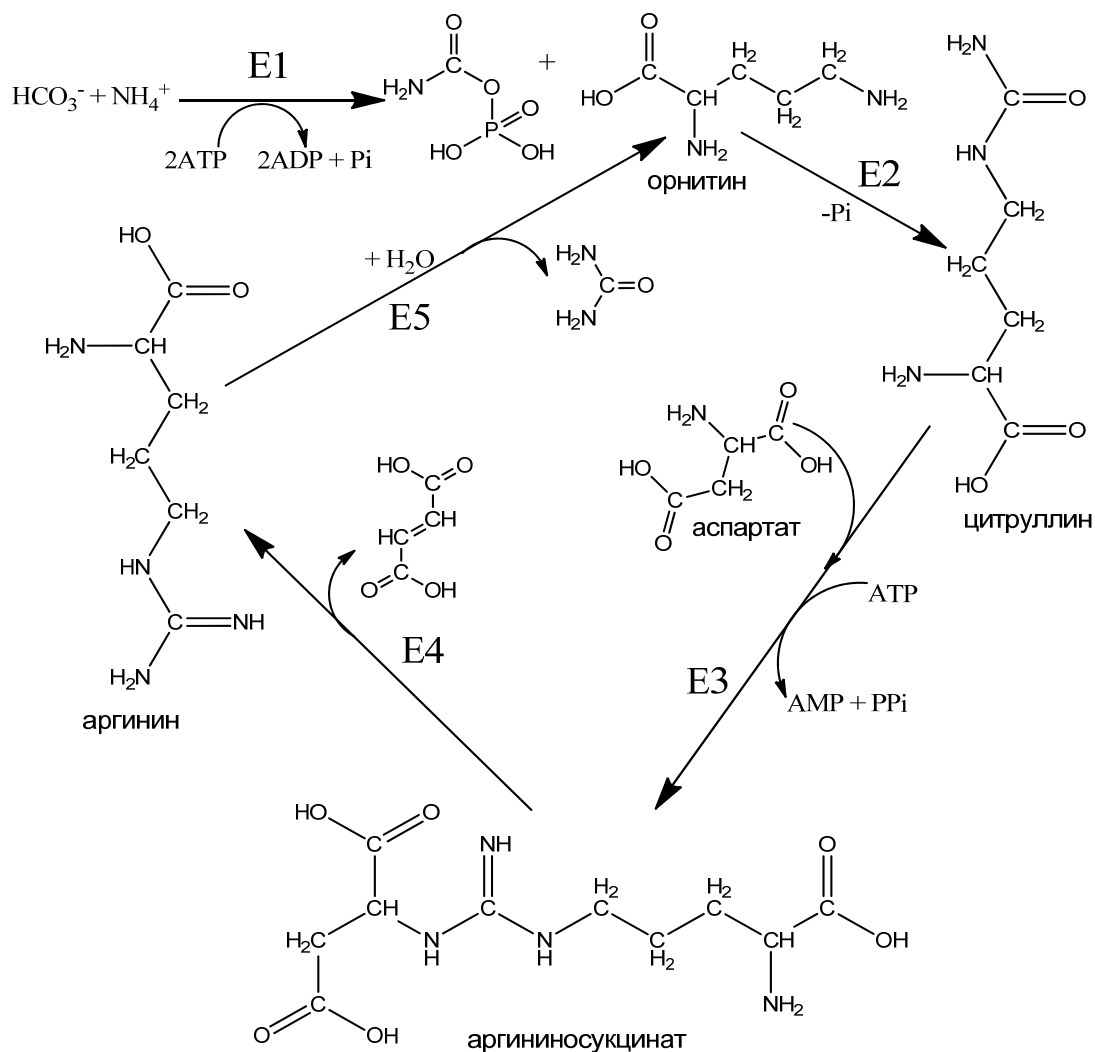


в) Исходя из уравнения Аррениуса $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ отношение констант скоростей

$$\frac{k_{cat}}{k} = \frac{A_{cat}}{A} \exp\left(\frac{E_A - E_{A,cat}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta E_A}{RT}\right) \quad \text{или} \quad \Delta E_A = RT \cdot \ln\left(\frac{k_{cat}}{k}\right),$$

откуда получаем разницу в энергии активации 34442 Дж/моль или примерно 34 кДж/моль. В литературе приводятся следующие цифры: энергия активации некаталитического процесса 103 кДж/моль, при катализе ZrO_2 энергия активации составляет 70 кДж/моль.

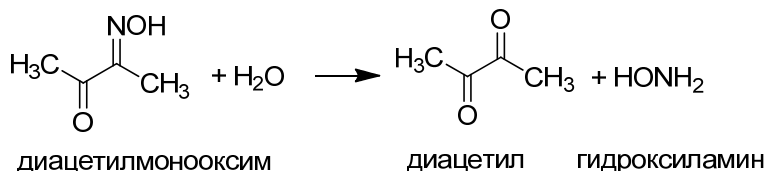
4. Полностью орнитинный цикл приведен на схеме:



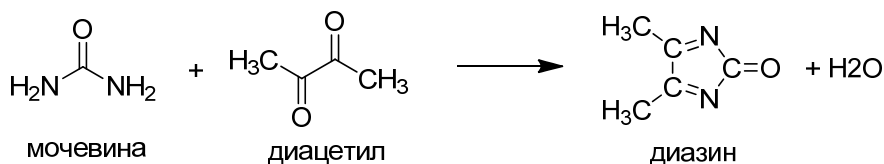
При внимательном рассмотрении можно заметить, что в первой реакции расходуются 2 молекулы АТФ, а выделяется только один фосфат, который уходит только на следующей стадии, значит из HCO_3^- и NH_4^+ получается не карбамат, а происходит образование карбамоилфосфата (соединение X). Карбамоилфосфат конденсируется с орнитином с выделением фосфата, образуя цитруллин. Орнитин и цитруллин представляют собой α -аминокислоты, не включающиеся в состав клеточных белков в процессе биосинтеза на рибосомах. В ходе второй АТФ-зависимой реакции цитруллин конденсируется с аспаратом (вторым донором атома азота) с образованием аргининосукцината, который затем расщепляется на аргинин и фумарат (соединение Y).

Ключевой и уникальной стадией цикла мочевины является гидролиз аргинина ферментом аргиназой. Это не только стадия образования собственно мочевины (соединение Z), но и стадия образования орнитина, замыкающая цикл. Организмы, не способные синтезировать мочевины, не имеют этого фермента. Проследив за атомом углерода HCO_3^- можно увидеть, что именно он в результате и включается в молекулу мочевины.

5. Уильям Фирон в середине 1930-х годов обнаружил, что диацетилмонооксим реагирует с некоторыми первичными и вторичными аминами, общей формулы $R^1NH-CO-NHR^2$, где R^1 является или водородом, или алифатической группировкой, а R^2 не содержат ацильную ($-C=O$) группу. Диацетилмонооксим не реагирует с мочевиной непосредственно, вначале он гидролизуется до диацетила и гидроксиламина.



Диацетил в кислой среде вступает в реакцию конденсации с мочевиной с образованием окрашенного комплекса. Комплекс детектируют либо регистрируя его поглощение при 550 нм, либо по его способности к флуоресценции при 415 нм.



Изменению окраски и стабилизации комплекса способствует использование ряда соединений (тиосемикарбазид, ионы железа) или удаление из реакции образующегося при гидролизе гидроксиламина (с участием персульфата калия). Диацетилмонооксимную реакцию адаптировали для определения мочевины в моче и сыворотке крови. Основной недостаток этого метода — светочувствительность комплекса и быстрое снижение окраски комплекса — частично исправляют введением в реакцию тиосемикарбазид.

Система оценивания:

1. 1 балл
2. а) 2 балла, б) 2 балла, в) 1 балл. Всего 5 баллов.
3. а) 1 балл, б) 2 балла, в) 2 балла. Всего 5 баллов.
- 4 а) 3 вещества по 2 балла, б) 1 балл. Всего 7 баллов
5. 2 балла

Итого 20 баллов.

Решение 11-5 (В. В. Ерёмин)

Для заполнения обеих таблиц надо использовать следующие соображения:

- 1) Все реакции происходят без изменения общего количества вещества, поэтому в любой момент времени сумма всех трёх концентраций равна начальной концентрации реагента:

$$[A] + [B] + [D] = 1 \text{ М.}$$

2) Все реакции необратимы. В последовательных реакциях в конце остаётся только вещество D, а в параллельных – B и D. Для вещества A в обоих случаях $[A]_{\infty} = 0$.

3) В реакции 1-го порядка $A \rightarrow P$ период полураспада A равен периоду полуобразования P и остаётся постоянным в течение всей реакции.

Для того, чтобы присвоить каждой таблице свой механизм, воспользуемся веществом B: в параллельных реакциях его концентрация монотонно растёт от 0 до $[B]_{\infty}$, а в последовательных оно служит интермедиатом, поэтому его концентрация сначала растёт, потом убывает до 0. Очевидно, что первая таблица соответствует параллельным реакциям. Начнём заполнение с неё.

Механизм:		A → B, A → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1		0,25		
c(B), М	0	0,3			0,6
c(D), М	0		0,3		

Концентрация вещества A уменьшилась в 4 раза за 20 мин, следовательно период полураспада A равен 10 мин. Это помогает заполнить первую строчку:

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0

Заполним вторую строчку. Используем свойство 3: период полуобразования B также равен 10 мин. За время от 10 мин до бесконечности образовалось $0,6 - 0,3 = 0,3 \text{ М}$ вещества B. Следовательно, за время от 10 до 20 мин – половина от этого количества, т. е. $0,15 \text{ М}$, а от 20 до 30 мин – образовалась половина от оставшихся $0,15 \text{ М}$, т. е. $0,075 \text{ М}$.

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0
c(B), М	0	0,3	0,45	0,525	0,6

Наконец, используя свойство 1, заполняем последнюю строчку первой таблицы:

Механизм:		A → B, A → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,5	0,25	0,125	0
c(B), М	0	0,3	0,45	0,525	0,6
c(D), М	0	0,2	0,3	0,35	0,4

Переходим к последовательным реакциям:

Механизм:		A → B → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25			
c(B), М	0		0,375		
c(D), М	0	0,25		0,766	

За 10 мин распалось $\frac{3}{4}$ вещества А, поэтому его период полураспада равен 5 мин. Заполняем первую строчку:

t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25	$1/16 = 0,0625$	$1/64 = 0,0156$	0

По окончании реакции в системе остаётся только вещество D:

t, мин	0	∞
c(A), М	1	0
c(B), М	0	0
c(D), М	0	1

Наконец, используя свойство 1, заполняем остальные пустые места:

Механизм:		A → B → D			
t, мин	0	10	20	30	∞
c(A), М	1	0,25	0,0625	0,0156	0

c(B), M	0	0,5	0,375	0,219	0
c(D), M	0	0,25	0,5625	0,766	1

Система оценивания:

1. Каждое заполненное место для концентраций – по 1 баллу, итого – **16 баллов**.
2. Отнесение механизмов – по 1 баллу, всего – **2 балла**.
3. Определение периодов полураспада – по 1 баллу, всего – **2 балла**.

Максимум – 20 баллов