

ОТКРЫТЫЕ СОРЕВНОВАНИЯ ПО ХИМИИ

Старшая группа (11 и 12 класс)

Таллинн, Тарту, Курессааре, Нарва, Пярну, Кохтла-Ярве 11 ноября 2006

1. Друзья увлекающейся химией Наоми, заметили, что она в последнее время ведёт себя очень странно. Обнаружились проблемы с равновесием, появились судороги, речь стала сбивчивой. Главной темой бессвязного разговора Наоми была таинственная «змея-фараон», которая поселилась в квартире девушки. Для того, чтобы вызвать змею нужно провести следующий ритуал: взять соединение **C**, которое является кристаллогидратом соли **B**, приготовить 10%-ый раствор (**раствор №1**) и добавить в него немного HNO_3 . Также необходимо приготовить раствор соли калия **D** (**раствор №2**), которую используют для определения Fe^{3+} -ионов. При сливании **растворов №1** и **№2** образуется белый осадок **E**. (NB! при избытке **раствора №2** образуется растворимое комплексное соединение **F**). Осадок **E** нужно высушить, размельчить и смешать с клеем ПВА до образования полутвёрдой массы, придать форму карандаша. Если поджечь массу, из «карандаша» выползет нечто напоминающее «змею-фараона». Для получения соединения **B** Наоми провела реакцию между элементом **A** и концентрированной азотной кислотой. Если бы использовали разбавленную азотную кислоту, то образовалось бы соединение **K**. В этом случае также выделяется бесцветный газ **H**, который быстро реагирует с находящимся в воздухе газом **I**, одним из первооткрывателей которого был в 1774 году Пристли. Для получения газа **I** Пристли использовал бинарное соединение **J**. Наоми была неосторожна и **A** попало на пол. Известно, что все соединения: **B** (61,80 % **A**), **C**, **E**, **F**, **J** и **K** – содержат элемент **A**, с присутствием которого в комнате и связано странное поведение Наоми. В соединении **K** два атома элемента **A**. Чтобы уберечь Наоми от отравления, друзья посыпали **A** порошком серы.

а) Расчётами определите элемент **A**, приведите его формулу и название.

б) Напишите формулы и названия веществ **B-K**.

в) Напишите уравнения реакций: i) $\text{Fe}^{3+} + \text{D} \rightarrow \dots$, ii) $\text{B} + \text{D} \rightarrow \text{E} + \dots$; iii) $\text{B} + \text{D}$ (избыток) $\rightarrow \text{F} + \dots$, iv) $\text{A} + \text{конц. HNO}_3 \rightarrow \text{B} + \text{G} + \text{H}_2\text{O}$, v) $\text{A} + \text{разбавл. HNO}_3$

$\rightarrow \text{K} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}$, vi) $\text{H} + \text{I} \rightarrow \dots$, vii) $\text{A} + \text{S} \rightarrow \dots$ и viii) $\text{J} \xrightarrow{\text{от}} \text{A} + \text{I}$. (12)

*В конце концов, Наоми отвезли в больницу. Если она выздоровеет, вы, возможно, встретитесь на городском туре олимпиады...

2. Для записи аминокислотной последовательности белка используют трёхбуквенные сокращения аминокислот, при записи всегда начинают с N-конца и заканчивают C-концом. Часто для определения концентрации белка используется биуретная реакция. Она основана на том, что пептиды связываются с ионами меди (Cu^{2+}) в щелочном растворе и формируют комплекс, имеющий сине-фиолетовую окраску. Метод применим в случае веществ, содержащих две и более пептидные связи.

а) Напишите реакцию образования пептидной связи.

b) Нарисуйте структуру самого короткого полипептида, состоящего только из фенилаланина ($\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, **Phe**), к которому применим биуретная реакция.

с) Изобразите структуру комплекса произвольного полипептида с медью.

Для определения последовательности аминокислот среди прочих методик используется метод Эдмана, суть которого состоит в последовательном отщеплении аминокислот от N-конца белковой цепочки с помощью фенилизотиоцианата. Также для этого используются эндопептидазы — протеолитические ферменты (трипсин, химотрипсин и т.п.), расщепляющие пептидные связи между определёнными аминокислотами. Химотрипсин расщепляет связи после фенилаланина (**Phe**), а трипсин после лизина (**Lys**) и аргинина (**Arg**). Декапептид состоит из следующих аминокислот: **Ala, Arg, Cys, Gly, Leu, Lys, Phe, Val** и **Glu**. После частичного гидролиза были обнаружены следующие трипептиды: **Cys-Glu-Leu, Gly-Arg-Cys, Leu-Ala-Ala, Lys-Val-Phe, Val-Phe-Gly**. Расщепление по Эдману указало, что первым отделился лизин.

d) Определите последовательность аминокислот в декапептиде

e) На какие полипептиды расщепился бы белок при обработке
i) химотрипсином, ii) трипсином? **(9)**

3. 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиол ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$), содержащий 2 ассиметричных атома углерода, широко используется как восстановитель в биохимии.

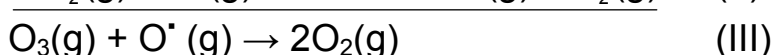
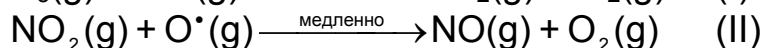
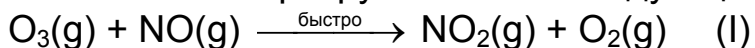
a) Нарисуйте плоскостную структурную формулу 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиола.

b) Сколько разных стереоизомеров есть у этой молекулы? Нарисуйте структуры этих стереоизомеров, используя — , '''''''' .

с) Напишите реакции 2,3-дигидрокси-1,4-бутандитиола со следующими окислителями: $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$, I_2 . В обеих реакциях образуется по одному циклическому соединению!

d) Какой(ие) из нарисованных в пункте b) стереоизомеров предпочтительно образуют циклы? Почему? (подсказка: оцените стабильность продуктов!)(10)

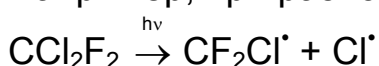
4. Озоновый слой играет важнейшую роль в поглощении УФ излучения. Молекулы озона образуются в стратосфере из т.н. цикла Чапмана, включающего в себя помимо стадий переноса энергии также фотохимические стадии с участием атомарного кислорода в газовой фазе. В присутствии NO озоновый слой разрушается по следующему механизму:



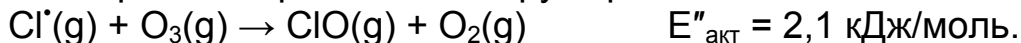
a) Какое соединение является в данном цикле i) катализатором, ii) интермедиатом (промежуточным соединением)? Обоснуйте ответ.

b) Энергия активации реакции (III) без катализатора ($E_{\text{акт}}$) 14,1 кДж/моль, а в присутствии катализатора ($E'_{\text{акт}}$) 11,8 кДж/моль. Найдите отношение констант скорости k'/k при 25°C.

с) Опасность использования фреонов заключается в том, что они, мигрируя в верхние слои атмосферы, подвергаются там фотохимическому разложению. Например, при разложении фреона-12:



Атомарный хлор Cl^\bullet катализирует разложение озона:



Найдите отношение констант скорости k''/k при 25°C

- d) Исходя из результатов, полученных в пунктах b) и c), объясните, какое соединение более эффективно катализирует разложение озона и во сколько раз?

Уравнение Аррениуса: $k = A e^{-E_{\text{акт}}/(RT)}$, где A - частотный фактор.

Принять, что значение частотного фактора A не зависит от присутствия катализатора. (6)

5. Для приготовления кристаллогидрата **A** растворили опилки металла **X** в растворе H_2SO_4 , прокипятив на медленном огне. Полученный раствор вещества **B** перелили в две колбы, одну из которых оставили открытой, а в другую нагнали газ **C**, выделившийся в ходе взаимодействия кусочков мрамора с концентрированной HCl , и закрыли пробкой. Обе колбы поставили в холодильник. Спустя несколько дней обнаружили, что в открытой колбе образовался гомогенный коричневый раствор. В закрытой колбе выпали в осадок зеленоватые кристаллы **A**. Кристаллы **A** растворили в воде и добавили соль **D** (соль **D** образована органической кислотой и металлом **Y**, содержащимся в поваренной соли). В ходе реакции раствор окрасился и путем фильтрования выделили ярко-желтый кристаллогидрат **E**. При нагревании вещества **E** в пробирке образовался газ **C** и остался металл **X**, при высыпании которого из пробирки под действием воздуха вспыхнули искры и получилось черно-бурое вещество **F**. В колбу с коричневым раствором добавили пару капель KSCN , в результате чего раствор окрасился в ярко-красный цвет из-за образования вещества **G**.

a) Напишите и уравняйте следующие реакции: i) $\text{X} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$,

ii) Мрамор + $\text{HCl} \rightarrow$, iii) **B** окисление \rightarrow , iv) $\text{B} + \dots \rightarrow \text{A}$, v) $\text{B} + \text{D} \rightarrow$, vi) $\text{E} \xrightarrow{\text{от}}$ и vii) **X** окисление на воздухе \rightarrow .

b) Напишите формулы и названия веществ **A-G**, **X** и **Y**.

c) Объясните, почему кристаллы **A** образовались в колбе, куда нагнали газ **C** и закрыли пробкой.

d) Нарисуйте плоскостную структурную формулу **D**. (12)

6. В 0,25-литровом электролизёре на инертном электроде провели окисление водного раствора натриевой соли однопротонной карбоновой кислоты. На одном из электродов выделился газ **Y** и жидкость **Z**, содержание углерода в которой по массе 84,12 %. На другом электроде разложили воду.

a) Докажите расчётами формулу углеводорода **Z**, приведите его название. Приведите также названия и формулы соли **X** и газа **Y**.

b) i) Напишите процессы, происходящие на аноде и катоде, если число перешедших электронов и выделившихся молекул газа равно двум. ii) Обозначьте полюса электродов. iii) Напишите суммарное уравнение реакции.

c) После проведения электролиза на титрование $10,00 \text{ см}^3$ раствора из электролизёра затратили $8,50 \text{ см}^3$ $0,1034 \text{ M}$ раствора HCl . Как долго шёл электролиз, если сила тока была 40 mA ($F = 96490 \text{ Кл/моль}$)? (11)