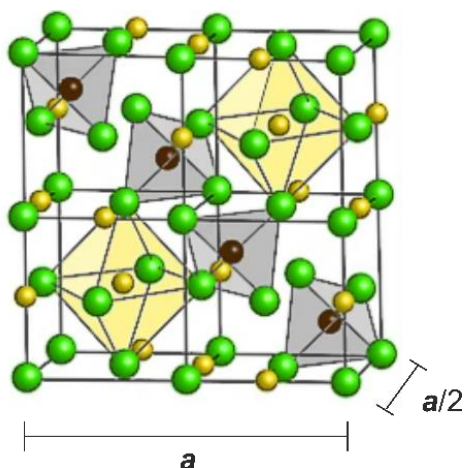


11 класс

Задача 11-1

Оксид алюминия при сплавлении с карбонатом натрия при температуре около 1000 °С образует соединение с мольным отношением двух металлов 1:1. При сплавлении получившегося соединения с гидроксидом металла **М** при температуре 700-800 °С образуется соединение **Х**, которое находит множество практических применений, а в природе встречается как драгоценный минерал, окрашенный в разнообразные цвета за счет примесей.



В состав **Х** входит два металла и кислород. Элементарную ячейку **Х** можно представить как куб, состоящий из определенного числа гранецентрированных кубических ячеек, в узлах и центрах граней каждой из которых лежат ионы кислорода. Ионы **М** заполняют во всей элементарной ячейке 1/8 часть тетраэдрических пустот, а ионы алюминия – 1/2 часть всех октаэдрических пустот. Фрагмент элементарной ячейки **Х** представлен на рисунке.

- Укажите координационное число каждого из металлов по кислороду.
- Установите, исходя из расположения ионов в элементарной ячейке и ее окружения соседними ячейками, общий вид химической формулы соединения **Х**. Рассчитайте число структурных единиц **Х**, приходящихся на одну элементарную ячейку.
- Установите химическую формулу **Х**, если параметр кристаллической решетки составляет 8,08 Å, а плотность **Х** равна 3,58 г/см³.
- Запишите уравнения реакций получения **Х**, описанные в условии задачи.

Задача 11-2

Сульфидный минерал джезказганит, не утвержденный комиссией по новым минералам в связи с низкой изученностью его структуры, содержит медь, металл **А** и примеси некоторых других металлов. Аккуратный обжиг 1000 мг джезказганита позволяет получить 237 см³ (н.у.) газа и 852 мг твердого остатка, после обработки которого раствором гидроксида натрия остается 210,4 мг нерастворенного вещества и образуется раствор, содержащий соль **Б**.



Медь – символ
города
Джезказган
(Казахстан)

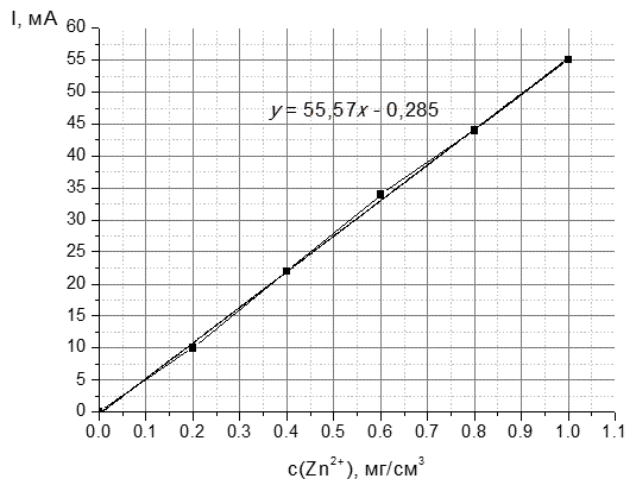
- а) Расчетom определите металл **А** и состав джезказганита. Напишите уравнение обжига джезказганита. Напишите уравнение образования соли **Б**, приведите ее название.

Соль **Б** не характеризуется сильными окислительными свойствами, однако при добавлении к 100 см³ 0,02 М раствора соли **Б** 100 см³ раствора с необходимым количеством иодида натрия, содержащего также соляную кислоту (рН раствора равен 0), смесь окрашивается в характерный цвет.

Из полученного раствора отобрали две аликвоты по 10 см³. К одной из них добавляли раствор тиосульфата натрия в присутствии крахмала до исчезновения окраски – для этого потребовалось 3,0 см³ 0,1 М раствора тиосульфата натрия. Ко второй аликвоте, после удаления иода и **А**-содержащего продукта, добавляли нитрат серебра до прекращения выпадения осадка. В этом случае потребовалось 8,8 см³ 0,5 М раствора AgNO₃.

- б) Определите, какие продукты образуются при взаимодействии соли **Б** с иодидом натрия в присутствии соляной кислоты, напишите соответствующее уравнение реакции, назовите продукт **В**, содержащий металл **А**.

Соль **В**, массой 1220 мг, поместили в водный раствор соляной кислоты, перелили в химический стакан, добавили в раствор избыток металлического цинка и собрали выделяющийся газ. Объем газа составил 2574 см³ (123,880 кПа, 25 °С). После полного завершения реакции образовавшийся синий осадок (соль **Г**) отделили от раствора, аккуратно высушили при комнатной температуре и взвесили. Масса осадка оказалась равной 1012 мг. Оставшийся раствор



перелили в мерную колбу объемом 1000 см³, довели до метки. Аликвоту полученного раствора объемом 1 см³ разбавили в 10 раз и исследовали полярографически с помощью предварительно построенного калибровочного графика, представленного на рисунке.

- в) Определите состав комплексной соли **Г**, учитывая, что она является дигидратом, если результат полярографического исследования показывает для аналита высоту волны в 46,95 мА. Изобразите строение комплексного аниона соли **Г** с указанием всех типов связей.

Задача 11-3

Вещество **A** является кислотно-основным индикатором. Химическая формула **A** – $C_{25}N_3H_{30}Cl$. Окраска растворов **A** сильно зависит от уровня pH: в сильноокислой среде раствор окрашен в желтый цвет, при pH 1 имеет зеленую окраску, при pH выше 2,0 окраска раствора изменяется на фиолетовую, а в щелочных растворах обесцвечивается. Следовательно, окрашены именно катионные формы **A**.

а) Приведите структурную формулу **A**, если известно, что в его катионной форме реализуется сопряженная система двойных связей, а для получения **A** используется *N,N*-диметиланилин. Приведите схему реакции взаимодействия окрашенной катионной формы **A** с гидроксид-ионом, в результате которой образуется вещество, не имеющее окраски и являющееся производным трифенилметанола. Объясните причину исчезновения окраски индикатора в щелочной среде.

Из навески **A** приготовили раствор с концентрацией $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. К 25,0 см³ этого раствора добавили 25,0 см³ раствора 0,12 моль/дм³ NaOH. Аликвоту раствора при 25 °С поместили в спектрофотометрическую кювету толщиной 1 см и измерили поглощение света при длине волны 595 нм с течением времени. Поглощение света раствором прямо пропорционально концентрации вещества в растворе, пути, пройденному светом через раствор, и коэффициенту экстинкции (ϵ). В фотометрических измерениях были получены следующие данные:

Время, мин	0	2	4	6	8	10	12	14
Поглощение	$7,96 \cdot 10^{-1}$	$3,13 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$

Далее, к 25,0 см³ исходного раствора индикатора добавили 25,0 см³ раствора 0,16 моль/дм³ NaOH и повторили фотометрические измерения. Были получены следующие данные:

Время, мин	0	2	4	6	8	10	12	14
Поглощение	$7,96 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$	$6,64 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$

После этого к 25,0 см³ исходного раствора **A** добавили 25,0 см³ раствора 0,20 моль/дм³ NaOH. Спектрофотометрическое измерение поглощения света дало следующие результаты:

Время, мин	0	2	4	6	8	10	12	14
Поглощение	$7,96 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-2}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-5}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$

б) Рассчитайте коэффициент молярной экстинкции индикатора **A**. Приведите размерность этой величины.

- в) *Расчетом определите порядок реакции по индикатору. Расчетом определите порядок реакции по гидроксид-иону. Рассчитайте константу скорости реакции. Приведите размерность этой величины.*
- г) *Рассчитайте энергию активации реакции, если при повышении температуры до 50 °С константа скорости реакции увеличивается в 6,03 раза.*

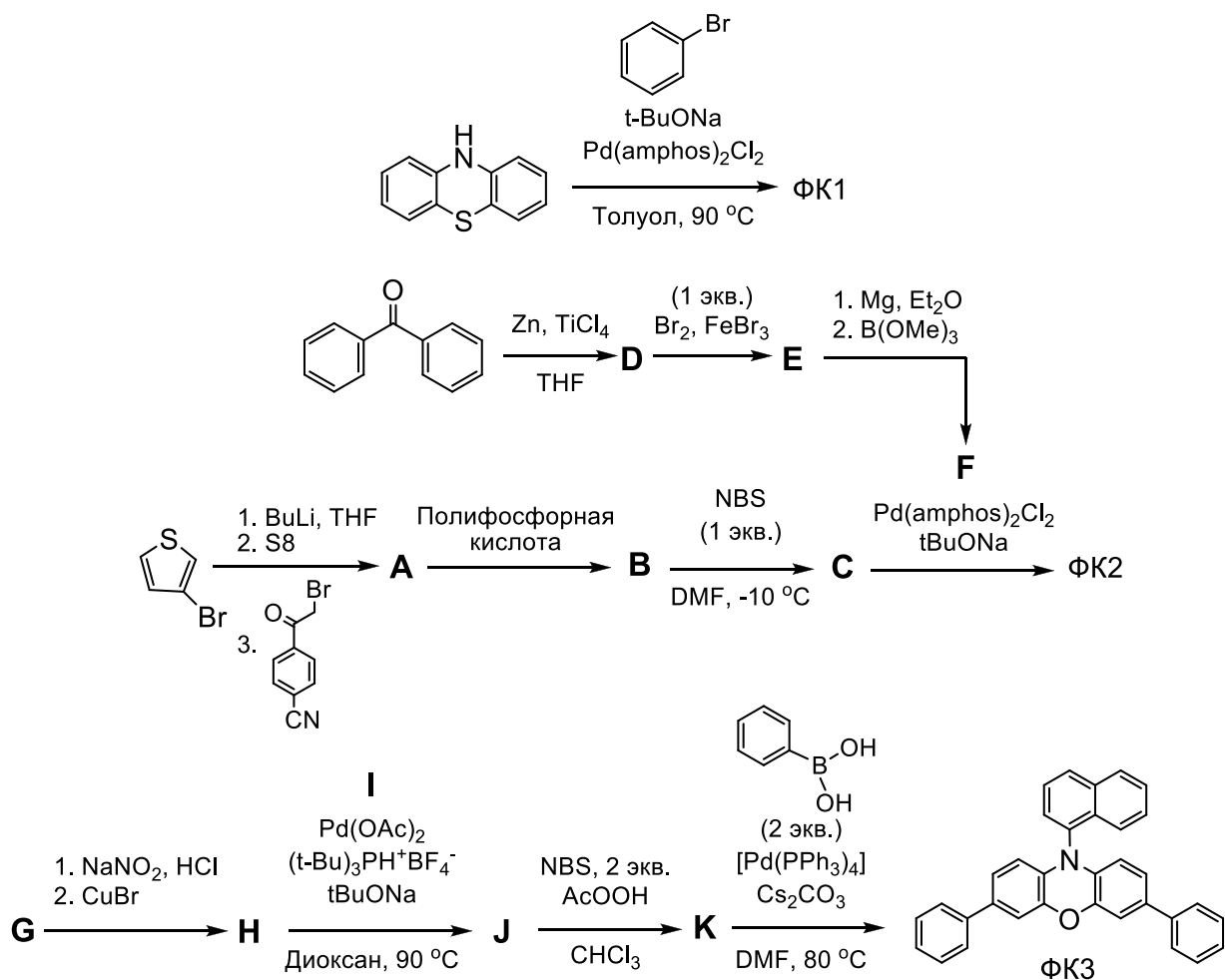
Задача 11-4

Полимер – это высокомолекулярное соединение, состоящее из большого числа повторяющихся фрагментов (звеньев мономера). Для получения полимеров с заданной архитектурой, молекулярной массой и свойствами используют методы контролируемой полимеризации. Так, например, при использовании инициатора с концентрацией 0,01 моль/дм³ и мономера с концентрацией 1 моль/дм³, в контролируемой полимеризации будут образовываться преимущественно полимерные цепи, состоящие из одного фрагмента молекулы инициатора и ста мономерных звеньев, поскольку одновременно на каждой молекуле инициатора будет расти полимерная цепь из мономера, которого по химическому количеству в 100 раз больше. При неполной конверсии мономера в полимер (например, 57,2 %), каждая полимерная цепь будет состоять из молекулы инициатора и в среднем из $100 \cdot 0,572 = 57,2$ мономерных звеньев. Отсюда, зная молекулярную массу инициатора и мономера, не сложно рассчитать среднее значение молекулярной массы полимера. Однако не всегда эффективность инициирования равна 100 %, и в таком случае эффективная концентрация инициатора становится меньше, чем заданная в начале эксперимента, что, в случае полной конверсии мономера, приводит к получению полимерных цепей с большей молекулярной массой.

- а) *Рассчитайте эффективность инициирования, если известно, что при полимеризации стирола (0,7 моль/дм³) в присутствии инициатора этил-α-бромфенилацетата (0,01 моль/дм³) и фотокатализатора ФК1 образуется полистирол с молекулярной массой равной 9097 г/моль. Конверсия мономера в полимер равна 45 %. При облучении синим светом происходит восстановление связи C-Br молекулы инициатора фотокатализатором с образованием углеродцентрированного радикала, который запускает радикальную полимеризацию.*

Использование света для запуска химических превращений привлекательно, поскольку фотоны – это бесследные реагенты, которые обеспечивают энергию для активации реагентов в мягких условиях. Традиционно фотохимические реакции проводились с использованием УФ-света, однако высокая энергия этих источников света

требует специального оборудования и часто вызывает неселективные реакции, которые трудно предсказать и контролировать. Ситуация изменилась с разработкой фотокатализаторов, которые активируются фотонами с низкой энергией, открывая путь к устойчивому химическому синтезу, основанному на неопасном и экологически чистом реагенте: видимом свете. В качестве фотокатализаторов могут выступать различные комплексы переходных металлов с органическими лигандами, а также сами органические молекулы. Ниже приведены схемы синтеза трёх органических фотокатализаторов ФК1, ФК2 и ФК3.



б) Приведите структуры соединений ФК1, ФК2, А-К, если известно, что **G** является амином, массовая доля серы в соединении **A** равна 24,71 %, в соединении **B** содержится 2 тиюфеновых цикла, а финальные стадии получения ФК1, ФК2 и ФК3 являются реакциями кросс-сочетания.

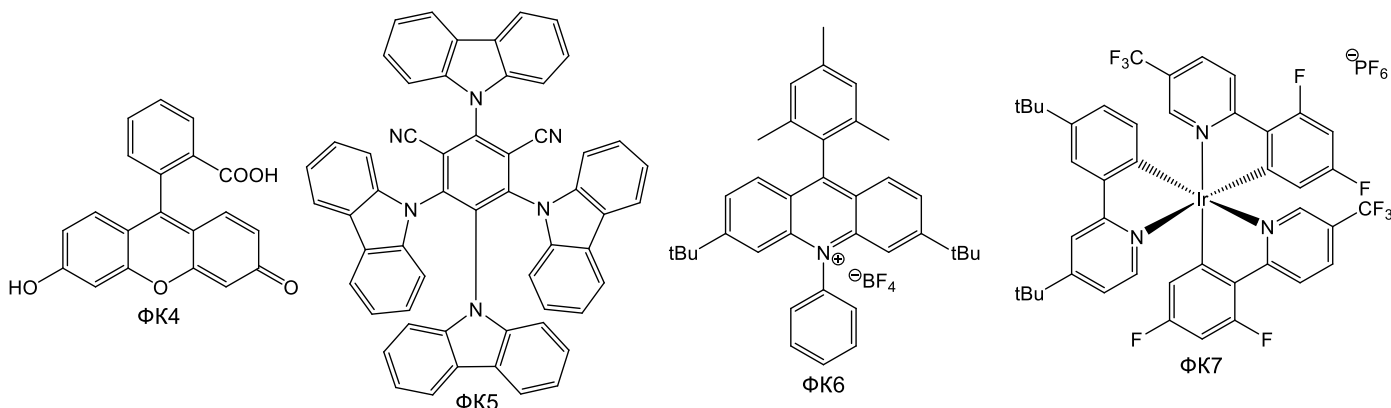
Фотокатализаторы применяются для протекания селективных органических реакций и, как было показано ранее, для синтеза полимеров с заданной архитектурой и свойствами. Ниже в случайном порядке приведены описания спектров ЯМР ^1H четырёх фотокатализаторов ФК4, ФК5, ФК6 и ФК7.

Спектр 1: ЯМР ^1H (500 МГц, DMSO-d_6): 11,00 (с), 8,16 (д), 7,74 (т), 7,54-7,59 (м), 7,04 (д), 6,45-6,46 (м), 6,21-6,25 (м), 6,11 (с), 5,35 (с).

Спектр 2: ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): 8,23 (д), 7,76-7,65 (м), 7,54-7,46 (м), 7,34 (т), 7,25-7,21 (м), 7,15-7,05 (м), 6,83 (д), 6,70-6,58 (м).

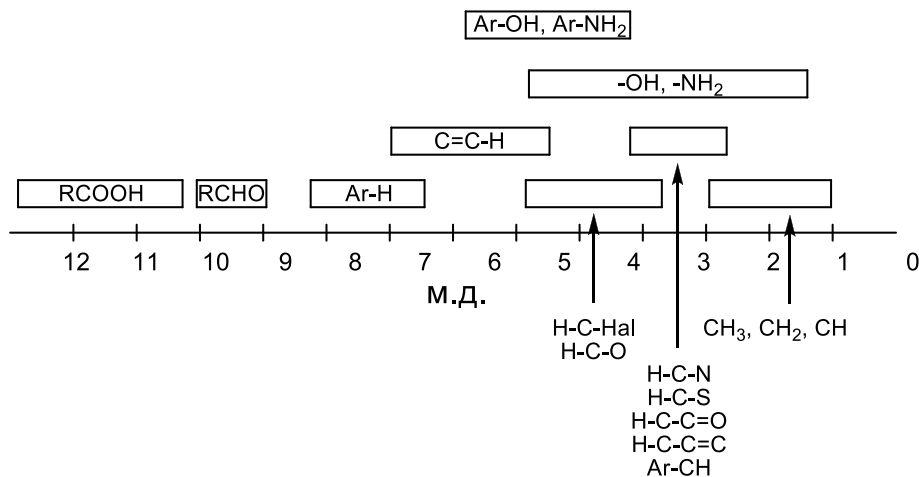
Спектр 3: ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3): 7,96 (т), 7,90 (т), 7,83-7,75 (м), 7,72 (д), 7,40 (с), 7,16 (с), 2,48 (с), 1,85 (с), 1,28 (с).

Спектр 4: ЯМР ^1H (500 МГц, ацетон- d_6): 8,97 (д), 8,64 (д), 8,43 (д), 8,20 (д), 7,83-7,85 (м), 6,89 (т), 6,00 (д), 1,47 (с).



в) Для каждого из фотокатализаторов соотнесите его структуру и описание его ЯМР спектра. Выбор подтвердите краткими рассуждениями.

Справочная информация. Диапазоны химических сдвигов (м.д.) для органических соединений



Задача 11-5

Если я видел дальше других, то потому, что стоял на плечах гигантов

Исаак Ньютон

Основным источником энергии живых клеток является процесс окисления глюкозы до углекислого газа и воды.

а) Рассчитайте значение изменения энергии Гиббса процесса горения 1 моль глюкозы в кислороде в стандартных условиях.

Наиболее распространенным способом хранения энергии в клетке является образование макроэргических соединений – соединений, содержащих связи, при разрыве которых (например, в результате гидролиза) выделяется значительное количество энергии. Так, изменение энергии Гиббса при гидролизе 1 моль АТФ (аденозинтрифосфата) до АДФ (аденозиндифосфата) и фосфорной кислоты при 310 К составляет -20,5 кДж/моль.

б) Напишите уравнение гидролиза АТФ до АДФ с учетом формы протонирования частиц в физиологических условиях (в матриксе митохондрий, $pH = 7,6$). Подтвердите ответ расчетами.

в) Рассчитайте изменение энергии Гиббса при гидролизе 1 моль АТФ в физиологических условиях. Чем обусловлено отличие данной величины в физиологических и стандартных условиях? Каким образом изменение энергии Гиббса гидролиза АТФ влияет на метаболические процессы организма?

Окисление глюкозы в организме происходит в несколько стадий. Гликолиз – первый этап процесса – состоит из 10 химических реакций, в результате которых из 1 молекулы глюкозы образуется 2 молекулы пирувата и 2 молекулы АТФ (окисление интермедиатов гликолиза дополнительно приводит к переносу электронов к коферменту NAD^+ и образованию его восстановленной формы – $NADH$ – в количестве двух частиц на молекулу глюкозы). Пируват претерпевает окислительное декарбоксилирование (с образованием 1 частицы $NADH$) и в виде ацетилкофермента А входит в цикл Креббса, состоящий из 8 стадий. В цикле Креббса происходит окисление интермедиатов до углекислого газа и образование трех восстановленных коферментов $NADH$, одного восстановленного кофермента $FADH_2$ (окисленная форма – FAD) и 1 молекулы АТФ на 1 молекулу ацетилкофермента А, входящую в цикл.

г) Напишите схему процесса окисления 1 молекулы глюкозы до CO_2 в организме, учитывая стехиометрию образования всех продуктов реакции.

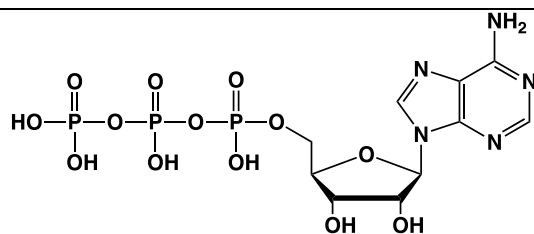
Восстановленные коферменты передают электроны, полученные при окислении глюкозы, в электронтранспортную цепь, представляющую собой 4 белковых комплекса, находящихся во внутренней мембране митохондрий. Электроны, полученные при окислении

кофермента NADH, перемещаются через 1, 3 и 4 комплекс, в то время как электроны, полученные от окисления кофермента FADH₂ – через комплекс 2, 3 и 4. В комплексе 4 происходит перенос электронов на молекулу кислорода с образованием воды, в то время как при переходе электронов через комплексы 1, 3 и 4 происходит перекачивание протонов из матрикса в межмембранное пространство митохондрии. Протоны возвращаются в матрикс из межмембранного пространства через фермент АТФ-синтазу приводя ее во вращательное движение: при прохождении через фермент двенадцати протонов он осуществляет полный поворот вокруг своей оси и синтезирует при каждом повороте на 120° 1 молекулу АТФ.

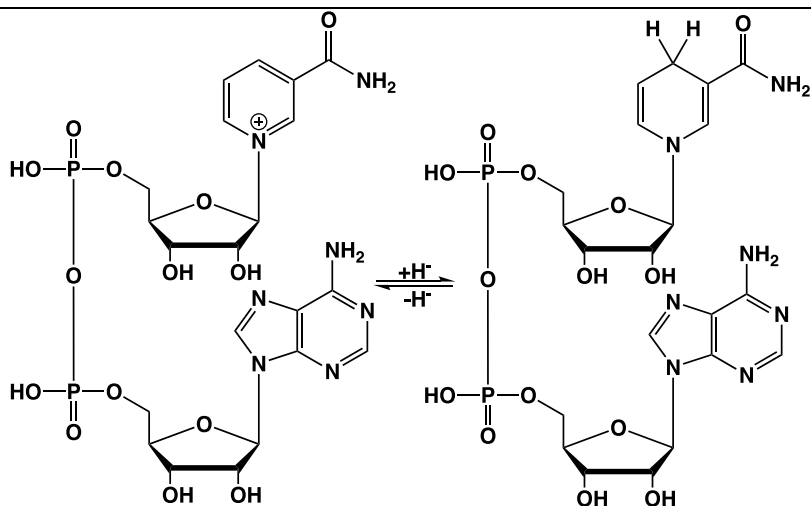
- д) Учитывая количество протонов, выкачиваемых каждым из комплексов в межмембранное пространство (указано в справочной информации), рассчитайте, сколько молекул АТФ синтезируется при окислении 1 молекулы глюкозы. Если Вы не выполнили пункт г) задачи примите, что при окислении 1 молекулы глюкозы образуется 6 молекул АТФ, 4 молекулы FADH₂ и 6 молекул NADH.
- е) Рассчитайте, какая часть (%) энергии Гиббса, выделяемой при окислении глюкозы, сохраняется организмом в макроэргических связях. Предположите, где могут происходить потери энергии. Если Вы не выполнили пункт а) задачи примите, что энергия Гиббса в процессе окисления глюкозы равна - 3000 кДж/моль; если Вы не выполнили пункт в) задачи примите, что энергия Гиббса гидролиза АТФ равна -60 кДж/моль.

Справочная информация

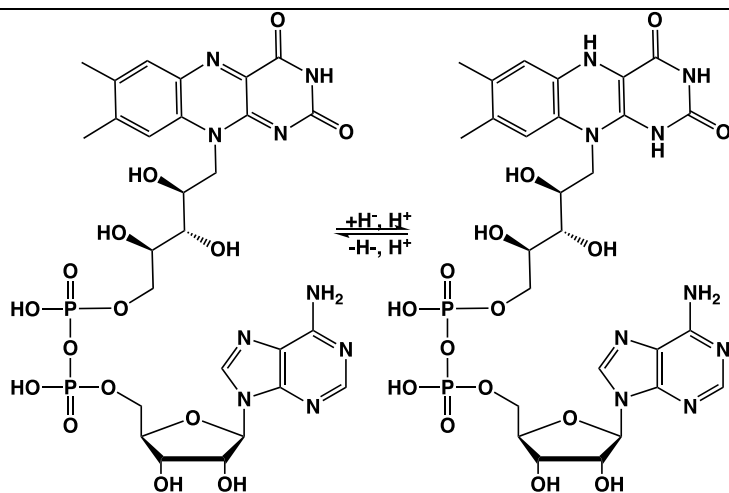
		CO ₂ (г)		C ₆ H ₁₂ O ₆ (тв)		H ₂ O _(ж)		O ₂ (г)			
Δ _f H ₂₉₈ ⁰ , кДж/моль		-393,51		-1271		-285,83		-			
S ₂₉₈ ⁰ , Дж/(моль·К)		213,66		212,1		69,95		205,04			
АТФ	pK _{a,1} = 0,96		АДФ	pK _{a,1} = 1,77		H ₃ PO ₄	pK _{a,1} = 2,13				
	pK _{a,2} = 1,37			pK _{a,2} = 3,79			pK _{a,2} = 7,20				
	pK _{a,3} = 3,86			pK _{a,3} = 6,33			pK _{a,3} = 12,67				
	pK _{a,4} = 6,45										
Равновесные концентрации частиц в матриксе митохондрии (для каждого вещества указана концентрация формы протонирования, которая преимущественно существует при рН матрикса), мМ											
форма H ₃ PO ₄		1,80		форма АТФ		4,20		форма АДФ		1,30	



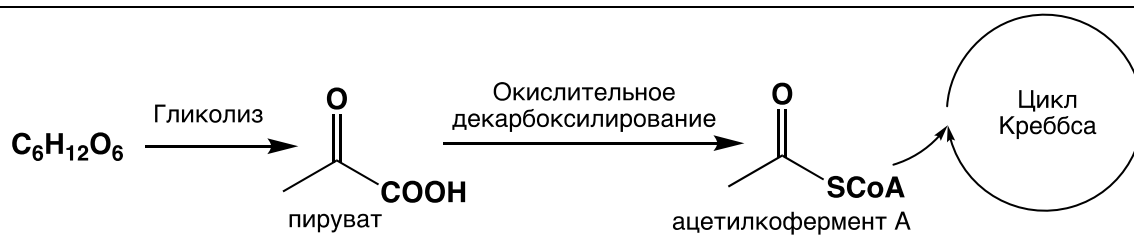
Структура АТФ



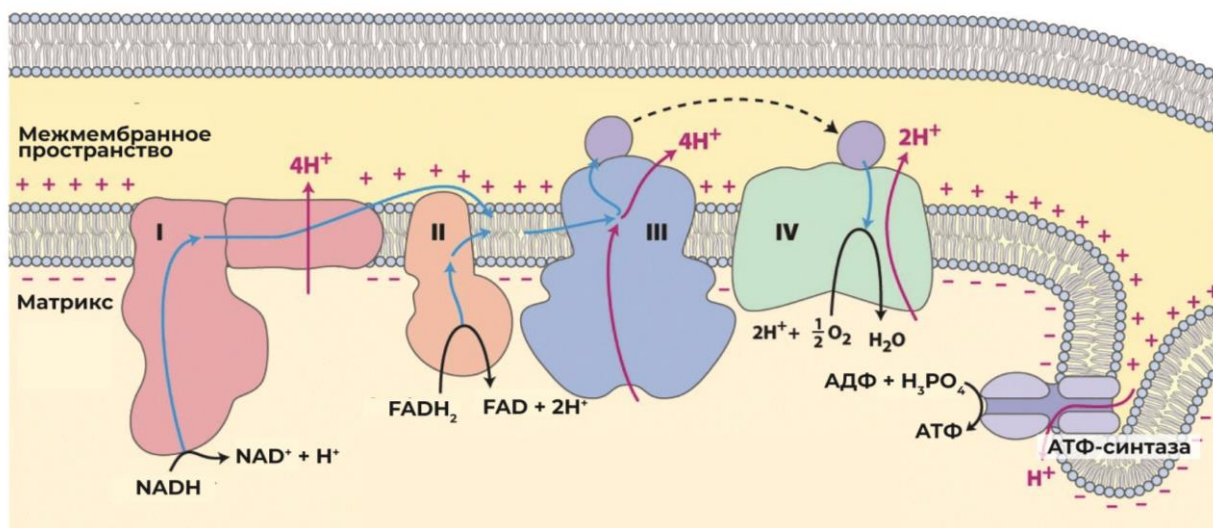
Структура NAD^+ (никотинамидадениндинуклеотид) и его восстановленной формы NADH



Структура FAD (флавинадениндинуклеотид) и его восстановленной формы FADH_2



Упрощенная схема окисления глюкозы



Строение электронтранспортной цепи и АТФ-синтазы митохондрий

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G_T = -RT \ln K + RT \ln \frac{\prod c_{\text{неравновесн}}(\text{продукты})^n}{\prod c_{\text{неравновесн}}(\text{реагенты})^m}$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$