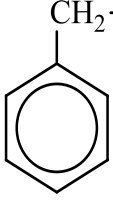
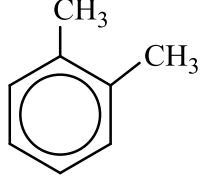
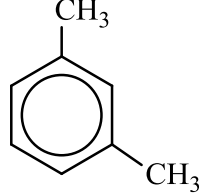
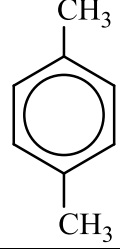
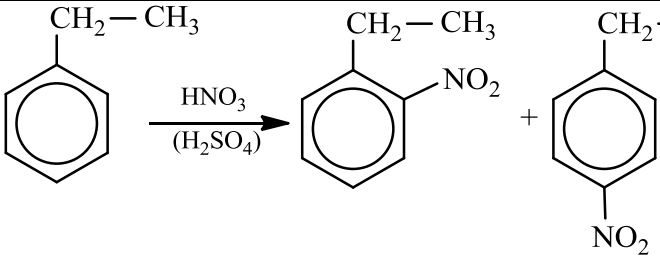
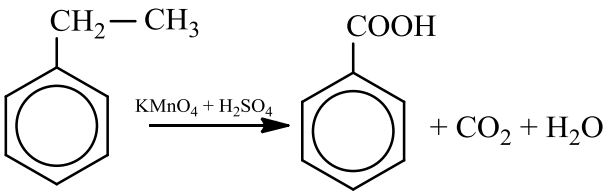
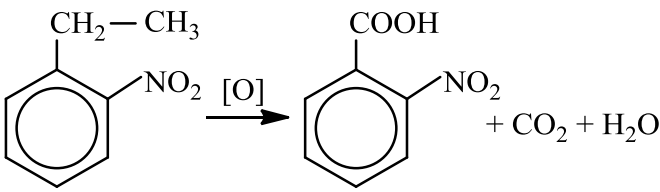


1X. При обработке нитрующей смесью ароматического вещества А, молекулярная формула которого C_8H_{10} , образуются преимущественно два вещества, В и В', с молекулярной формулой $C_8H_9O_2N$. При окислении вещества А подкисленным водным раствором $KMnO_4$ образуется вещество С с молекулярной формулой $C_7H_6O_2$. Окисление в тех же условиях веществ В и В' дает изомерные вещества D и D'. Установите строение веществ А, В, В', С, D и D'. (Если окислительно-восстановительные превращения выполняются в виде схемы, то присваивается 1 балл; если в виде окислительно-восстановительных реакций, то 3 балла) (13 баллов).

Решение: Вещество А может иметь следующие структурные формулы:

				
I	II	III	IV	
<p>Так как при окислении А образуется соединение с меньшим числом атомов углерода – $C_7H_6O_2$, или C_6H_5COOH, вещество А представляет собой этилбензол (формула I)</p> <p>Описанные в условии задачи превращения можно выразить следующими схемами:</p>				3
				1
				3
				3

<p style="text-align: center;">B' D'</p>	3
---	---

2X. Составьте схему взаимодействия хлороводорода с пропеном и 3,3,3-трифторпропеном. Сформулируйте правило Марковникова. Покажите электронные эффекты в молекуле 3,3,3-трифторпропена. Почему присоединение HCl к $F_3C - CH = CH_2$ происходит против правила Марковникова? Напишите механизм указанных реакций (**11 баллов**).

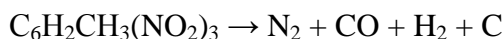
Решение:

<p>Составить схему реакции:</p> $H_3C - CH=CH_2 + HCl \rightarrow H_3C - \underset{\substack{ \\ Cl}}{CH} - CH_3$ $F_3C - CH=CH_2 + HCl \rightarrow F_3C - CH_2 - \underset{\substack{ \\ Cl}}{CH_2}$ <p>Правило Марковникова: При взаимодействии соединений типа HX с несимметричными алкенами, водород присоединяется к более гидрированному атому углерода. Электронные эффекты:</p> $H_3C \rightarrow \overset{\curvearrowright}{CH=CH_2} \qquad F_3C \leftarrow \overset{\curvearrowleft}{CH=CH_2}$ <p style="text-align: center;">+J, +M -J, -M</p> <p>Правило Марковникова можно объяснить положительным индуктивным эффектом (+I) алкильных групп, вызывающих смещение электронной плотности к атому углерода кратной связи, более богатому атомами водорода:</p> <p>Группа $-CF_3$ в молекуле $F_3C - CH=CH_2$ обладает сильными электроноакцепторными свойствами (из-за высокой электроотрицательности фтора). В катионе $F_3C \leftarrow CH_2 - CH_2^+$ влияние акцепторной группы $-CF_3$ на положительный центр меньше, чем во втором возможном ионе $F_3C \leftarrow CH^+ - CH_3$, где катионный центр непосредственно связан с акцепторной группой.</p> <p>Механизмы реакций:</p> $H_3C \rightarrow \overset{\curvearrowright}{CH=CH_2} \xrightarrow{+H^+} [H_3C - \overset{+}{CH} - CH_3] \xrightarrow{+Cl^-} H_3C - \underset{\substack{ \\ Cl}}{CH} - CH_3$ $F_3C \leftarrow \overset{\curvearrowleft}{CH=CH_2} \xrightarrow{+H^+} [F_3C - CH_2 - \overset{+}{CH_2}] \xrightarrow{+Cl^-} F_3C - CH_2 - \underset{\substack{ \\ Cl}}{CH_2}$	<p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>2</p>
--	---

3X. Бензол подвергли нитрованию с помощью 635 кг нитрующей смеси, содержащей 20% HNO_3 . Вычислить массу образовавшегося нитробензола, если оставшийся кислый раствор содержал 2% HNO_3 . Считать, что побочных реакций не происходило и моонитрование прошло с количественным выходом (**13 баллов**).

Решение:	
Согласно уравнению: $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1
можно записать: $n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})$	1
пусть прореагировало x кмоль HNO_3 ($M=63$ г/кмоль) и образовалось x кмоль $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($M=123$ г/кмоль) и x кмоль H_2O ($M=18$ г/кмоль).	2
Массы вступившей в реакцию HNO_3 и образовавшейся воды равны соответственно $63x$ и $18x$	2
Масса оставшегося раствора равна: $m = 635 - 63x + 18x = 635 - 45x$ кг	2
По условию задачи в исходной нитрующей смеси содержалось $m = 635 \cdot 0,20 = 127$ кг HNO_3	1
оставшийся раствор содержит $127 - 63x$ HNO_3 , что составляет 2%, или 0,02:	2
$\frac{127 - 63x}{635 - 45x} = 0,02$, откуда $x = 1,84$ кмоль	2
Следовательно, образовалось $m = 123 \cdot 1,84 = 226$ кг нитробензола.	

4X. Сосуд вместимостью 0,5 л выдерживает давление до 500 атм. Тротил разлагается по схеме:



Температура внутри сосуда после взрыва достигает 2000°C . Расставьте коэффициенты в уравнении реакции. Вычислите максимальную массу тротила, взрыв которой не должен разрушить сосуд (**13 баллов**).

1.	Решение $2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3(\text{NO}_2)_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 12\text{CO} + 5\text{H}_2 + 2\text{C}$	3
2	Пусть искомая масса тротила равна m г, что составляет $m/227$ моль ($M=227$ г/моль). По уравнению реакции (см. условие задачи) 2 моль тротила дают 20 моль газов, поэтому при взрыве m г тротила образуется $\frac{20m}{2 \cdot 227} = \frac{10m}{227}$ (моль газов)	1 3
3.	Из уравнения Менделеева-Клайперона ($PV=nRT$) следует, что $PV = \frac{10m}{227} RT$, откуда $m = \frac{227PV}{10RT}$ При $P=10$ атм, $T = 2000 + 273 = 2273\text{K}$ и $V=0,5$ л ($R=0,0821$ л·атм/(моль·К)) получаем $m = \frac{227 \cdot 500 \cdot 0,5}{10 \cdot 0,0821 \cdot 2273} = 30,4$ (г)	2 2 2

5Б. Известно, что у человека около 25 тыс. генов, в то время как разновидностей белков в несколько раз больше. Как можно это объяснить? (**15 баллов**)

- Ответ: 1) альтернативный сплайсинг (8 баллов),
2) посттрансляционная модификация полипептида (7 баллов).

6Б. Выскажите предположения, почему малярия в нашей стране была ликвидирована за сравнительно короткий период, а уничтожить клещевой энцефалит не удается? (15 баллов)

- Ответ: 1) Возбудитель малярии – малярийный плазмодий, у которого единственный промежуточный хозяин – человек, а возбудитель клещевого энцефалита – вирус, который может циркулировать в организме многих (в том числе диких) животных. (7 баллов).
2) вирус клещевого энцефалита может передаваться трансвариально, т.е. от самки клеща всему потомству, а плазмодии нет. (8 баллов).

7Б. Какое ожидается соотношение генотипов в потомстве от скрещивания двух растений с генотипами АааВВВ, если предположить, что фертильна пыльца только с гаплоидным набором хромосом? (10 баллов)

- Ответ: 1) Гаметы материнского растения: 2Аа, 2а, аа, А. Гаметы отцовского растения только 2а и А. (5 баллов).
2) Соотношение генотипов потомства: АА : 2ААа : 4Аа : 2ааа : 5Ааа : 4аа. (5 баллов).

8Б. При длительном надувании воздушных шаров у человека темнеет в глазах, и он может потерять сознание. Дайте объяснение этому явлению. (10 баллов)

- Ответ: 1) Усиливается вентиляция легких, значит, больше выдыхается углекислого газа, который влияет на активность дыхательного центра головного мозга. (5 баллов).
2) Возбудимость дыхательного центра снижается, уменьшается кровоснабжение мозга, что приводит к нарушению его работы. (5 баллов).