

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА
(ЗАДАНИЯ)

Белгород

2021

Методические материалы для проведения заключительного
этапа (задания)

Авторы и составители: Апяри В.В., Архангельская О.В.,
Бачева А.В., Болматенков Д.Н., Веденский В.А., Гаркуль И.А.,
Долженко В.Д., Ерёмин В.В., Зима А.М., Ильин М.А., Каргов С.И.,
Котовщиков Ю.Н., Курамшин Б.К., Любушкин Р.А., Матвеев М.В.,
Ожималов И.Д., Плодухин А.Ю., Пошихонов И.С., Птицын А.Д.,
Сальников О.Г., Седов И.А., Трофимов И.А., Трушков И.В.,
Швед А.М.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
члена корреспондента РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2021 г.

Оглавление

<i>Задания 1 теоретического тура</i>	5
Девятый класс	5
Задача 9-1	5
Задача 9-2	6
Задача 9-3	7
Задача 9-4	8
Задача 9-5	10
Десятый класс	12
Задача 10-1	12
Задача 10-2	13
Задача 10-3	15
Задача 10-4	16
Задача 10-5	17
Одиннадцатый класс	19
Задача 11-1	19
Задача 11-2	20
Задача 11-3	21
Задача 11-4	23
Задача 11-5	25
<i>Задания 2 теоретического тура</i>	27
Неорганическая химия	27
Задача 1 (для 9 и 10 классов)	27
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	28
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	30

Задача 4 (для 9 и 10 классов)	31
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов).....	33
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов).....	35
Органическая химия	37
Задача 1	37
Задача 2	38
Задача 3	39
Задача 4	41
Химия и Жизнь	43
Задача 1	43
Задача 2	46
Задача 3	49
Физическая химия	52
Задача 1	52
Задача 2	54
Задача 3	56
<i>Задания экспериментального тура</i>	58
Девятый класс	58
Десятый класс	59
Одиннадцатый класс	62
Таблица ионных радиусов, Å	65

Задания 1 теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

Лжецы и рыцари.

Все химики разные, среди них есть и поборники правды, и любители приукрасить истину. Назовем тех, кто говорит только правду, рыцарями, а тех, кто только врёт – лжецами.

Однажды собралась компания из трех химиков, Алена (далее А.), Олег (О.) и Игорь (И.), среди которых есть по меньшей мере один рыцарь. Они обсуждали соединение X.

А.: X хорошо растворимо в воде при любом pH.

И.: Нет, оно в чистой воде растворимо плохо, это я знаю точно.

О.: К чему спорить? X хорошо растворимо в щелочах.

О.: X состоит из трёх элементов.

И.: Точно могу сказать, что при нагревании X немного уменьшается в массе.

И.: Продукт прокаливания X содержит на один элемент меньше, чем сам X.

О.: Если прокаливать X на воздухе, то масса твердой фазы увеличится на 50%.

А.: При прокаливании вообще ничего происходить не будет!

А.: Даже если осадок X с соляной кислотой кипятить, так и не растворится!

А.: При внесении в пламя горелки кристалликов X пламя окрасится в желтый цвет.

И.: С горелкой всё понятно: пламя будет яблочно-зеленым.

И.: Олег, элементов-то в X целых четыре!

О.: К чему всё путать? Пламя горелки – фиолетовое!

А.: А, вспомнила: в X элементов-металлов не меньше двух.

И.: При внесении в раствор серной кислоты X нацело превращается в другое нерастворимое вещество.

И.: Масса твердого продукта взаимодействия X с серной кислотой равна массе исходного X – вот что забавно!

Вопросы:

1. Определите, кто в этой компании лжец, а кто – рыцарь. Ответ обоснуйте.

2. Определите вещество **X**. В тех случаях, когда в тексте **корректно** описаны химические превращения **X**, приведите уравнения соответствующих реакций.

3. К спорящей компании присоединился друг Андрей. Он заявил, что вещество **X** растворимо в растворе кислоты, солью которой оно является. Лжец Андрей или рыцарь? Если лжец, обоснуйте, если рыцарь – напишите уравнение реакции растворения.

Задача 9-2

В городах, ныне входящих в состав Германии, было в разное время открыто 16 химических элементов. Эти элементы зашифрованы номерами от **1** до **16** в порядке очередности их открытия (**1** – открытый раньше всего). На приведенной на следующей странице карте эти номера подписаны рядом с городами, в которых было совершено открытие.

Известно, что:

- Среди элементов **1–10** 2 s-элемента, 3 p-элемента, 3 d-элемента и 2 f-элемента.

- Среди элементов **1–10** максимально возможная степень окисления составляет +1 для 2-х элементов, +2 для 1-го элемента, +3 для 1-го элемента, +4 для 2-х элементов, +5 для 2-х элементов, +6 для 1-го элемента, +7 для 1-го элемента.

- Атомные массы элементов **1–10** возрастают в ряду:

$$1 < 8 < 6 < 3 < 4 < 7 < 5 < 10 < 9 < 2.$$

- Все элементы **1–10** способны напрямую взаимодействовать с кислородом. В реакциях одинаковых масс каждого из этих элементов с кислородом при высокой температуре массы полученных оксидов возрастают в ряду элементов:

$$4 < 9 < 2 < 7 < 5 < 10 < 3 < 6 < 8 < 1.$$

- В реакциях одинаковых масс элементов **1–10** со фтором при нагревании массы полученных фторидов возрастают в ряду элементов:

$$5 < 6 < 4 < 9 < 2 < 7 < 10 < 3 < 8 < 1.$$

- Атомные (ковалентные) радиусы элементов **1–10** возрастают в ряду:

$$1 < 8 < 7 < 4 < 10 < 3 < 2 < 9 < 6 < 5.$$

- Плотности элементов **1–10** при стандартных условиях возрастают в ряду:

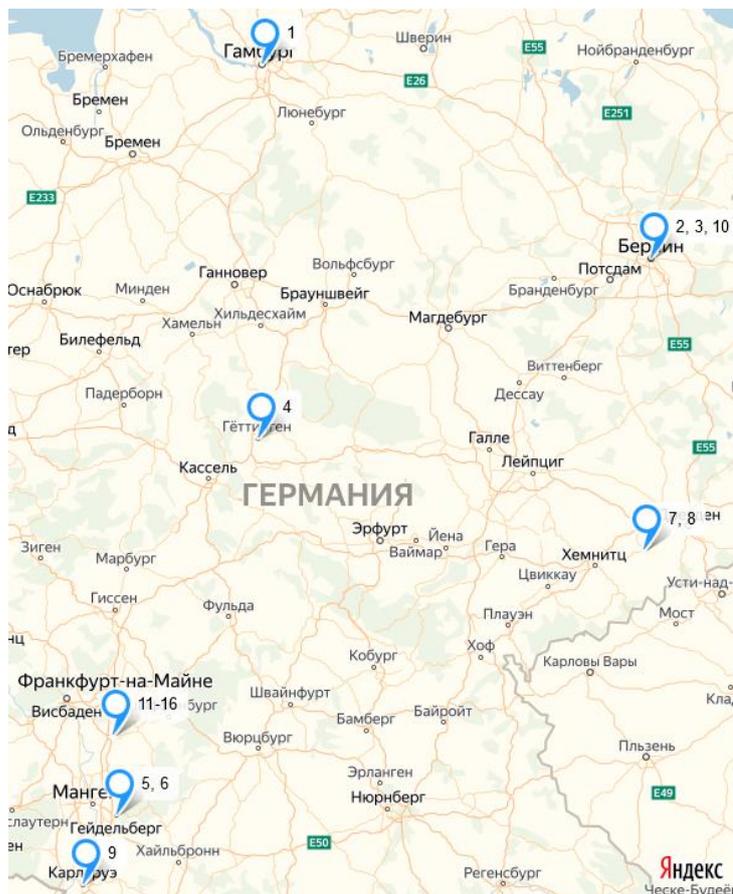
$$6 < 1 < 5 < 8 < 3 < 7 < 4 < 9 < 2 < 10.$$

- Температуры плавления элементов 1–10 возрастают в ряду:

$$5 < 6 < 1 < 7 < 4 < 8 < 2 < 9 < 3 < 10.$$

Вопросы:

1. Определите элементы 1–10.
2. Запишите формулы оксидов и фторидов, упомянутых в условии задачи.
3. Напишите символы элементов 11–16. В каком городе они были открыты?
4. Приведите 2 примера реакций между какими-либо двумя элементами, открытыми в Германии, чтобы в этих двух реакциях участвовало 4 разных элемента.



Задача 9-3

Ниже представлена упрощенная схема технологического процесса получения некоторого соединения из метана, воды и воздуха с указанием величин потоков газов. Все реакции, кроме протекающей в реакторе 5, идут с количественным выходом.

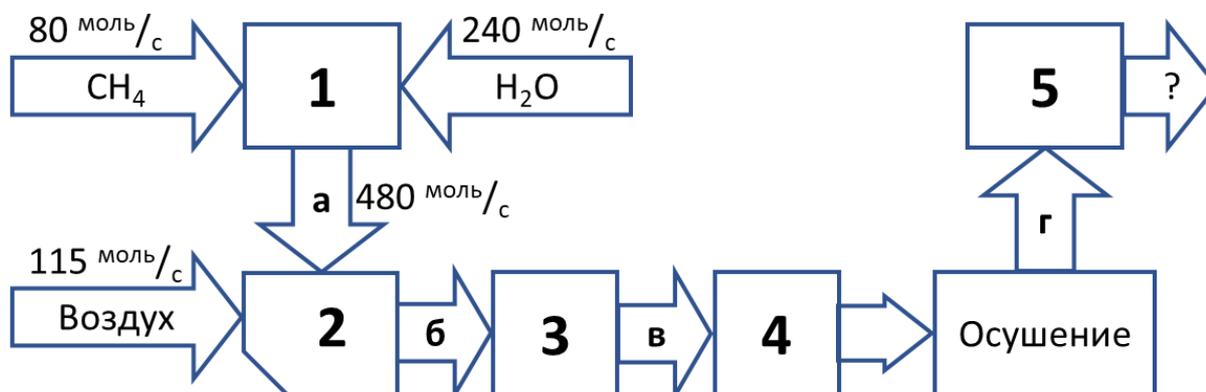


Схема (цифрами обозначены реакторы, в которых протекают реакции 1–5, буквами – магистрали, их соединяющие).

Метан и водяной пар смешивают и под давлением пропускают над катализатором, нагретым до 1100 °С (*р-ция 1*). В полученной смеси молекулы только одного из газов неполярные. После этого к смеси газов добавляют воздух (его состав 21% O₂, 78% N₂, 1% Ar по объему), при этом протекает химическая реакция (*р-ция 2*). Затем смесь пропускают над катализатором при температуре 250 °С (*р-ция 3*, протекает без изменения общего объема при постоянной температуре). Полученную смесь охлаждают до 110 °С и пропускают под повышенным давлением через 25%-ный водный раствор K₂CO₃ (*р-ция 4*), затем охлаждают и осушают. Смесь трёх оставшихся газов под высоким давлением направляют в реактор **5**, причем на выходе из реактора скорость потока газов составляет 103 л/с ($p = 1.8 \cdot 10^7$ Па, $T = 707$ К) (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Запишите уравнения реакций (1-5).
2. Вычислите скорости потоков (в моль/с) каждого из компонентов газовых смесей в магистралях **а – г**. Заполните таблицу:

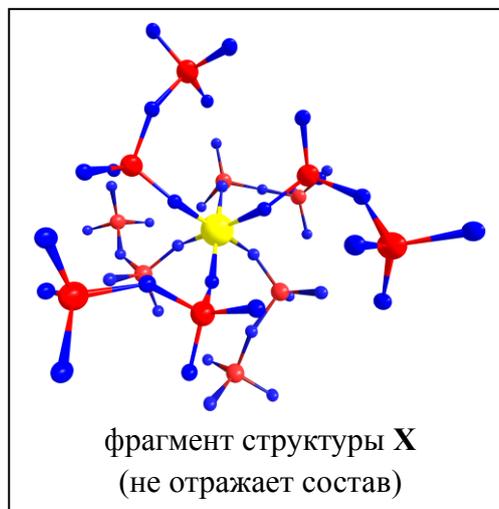
Газ	а	б	в	г

3. Определите мольные доли газов в смеси на выходе из реактора **5**. Какой из этих газов имеет самую низкую, а какой – самую высокую температуру кипения? Объясните почему.
4. Как отделить целевой продукт на выходе из реактора **5**? Оцените массу целевого продукта, производимого в сутки.

Задача 9-4

Вещества **X**, **Y** и **Z** имеют схожую структуру и содержат в своем составе два элемента третьего периода Э₁ и Э₂.

Вещество **X** впервые было получено в 1883 году в ходе изучения устойчивости материалов химического оборудования к воздействию агрессивных сред. Вещество **X** получают из тонко измельченного порошка вещества **A**, который смешивают с избытком вещества **B** и нагревают. Сначала образуется вязкий прозрачный раствор,



из которого при длительном нагревании кристаллизуется бесцветный осадок **X**.

Для анализа порошок **X** отделяют от избытка **B** промыванием в кипящей воде. Далее осадок сушат, сплавляют с NaOH (*р-ция 1*), растворяют плав в воде. При подкислении полученного раствора соляной кислотой образуется белый студенистый осадок (*р-ция 2*), который при прокаливании превращается в **A** (*р-ция 3*). При нейтрализации подкисленного раствора аммиаком и добавлении избытка раствора нитрата серебра выпадает желтый осадок **C** (*р-ция 4*). Ниже приведены результаты количественного анализа:

B-ва	X	A	C
Массы сухих веществ, г	0.6684	0.1988	2.7697

Вещество **Y** можно получить по следующей методике:

40.00 г 85%-ного водного раствора **D** выдерживают при 120 °С, а затем добавляют тонкий порошок **A**. Полученную смесь нагревают при 300 °С, а затем отжигают при 1000 °С для кристаллизации. В результате образуется 42.00 г вещества **Y**, которое анализируют аналогично **X**. Результаты анализа **Y** приведены в таблице:

B-ва	Y	A	C
Массы сухих веществ, г	0.4456	0.1843	1.5409

Вещество **Z** было получено случайно в 2005 году из-за того, что исходные вещества **Y** и **A** взятые для синтеза не были в достаточной степени высушены. В дальнейшем для его получения брали эквимольные количества хорошо высушенных веществ **Y** и **A** и в 3 раза большее количество H₂O, далее смесь выдерживали под давлением 8.3 ГПа при 1000 °С (*р-ция 5*). Вещество **Z** – единственный продукт реакции, после резкого охлаждения **Z** устойчиво при нормальном давлении. На формульную единицу **Z** приходится два атома элементов третьего периода.

Известно, что вещество **B** образуется при длительном выдерживании 85%-ного раствора **D** при 300 °С, потеря массы при этом составляет ~30.6%.

Вопросы:

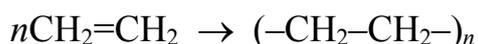
1. Определите элементы Э₁ и Э₂, состав неизвестных веществ **X**, **Y** и **Z**, а также **A** – **D**. Ответ обоснуйте, там, где это возможно, состав подтвердите расчетами.
2. Запишите уравнения реакций (1 – 5).

3. Предскажите координационные числа (6 или 4) элементов 3-го периода в структуре соединения Y.

Задача 9-5

Термохимия полиэтилена

Полимеры – органические и неорганические молекулы с большой молекулярной массой, состоящие из большого числа повторяющихся структурных фрагментов – мономеров. Например, при полимеризации этилена C_2H_4 образуется длинная цепь, состоящая из CH_2 -групп:

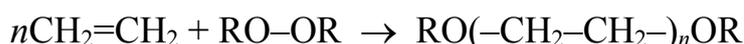


Число n называется степенью полимеризации.

Тепловой эффект данной реакции можно оценить, например, по табличным значениям энергий связи: $E(C-C) = 332$ кДж/моль; $E(C=C) = 588$ кДж/моль.

1. Оцените энтальпию данной реакции, используя значения энергий связи (здесь и далее – в расчёте на 1 моль C_2H_4).

Приведённая выше запись уравнения реакции не учитывает группы, находящиеся на концах полимера. Для длинных цепей их вклад в свойства продукта достаточно мал. Обычно на концах цепи находятся остатки инициатора – вещества, запускающего реакцию полимеризации. Уравнение реакции с участием инициатора можно записать следующим образом:



2. Определите значение n , при котором тепловые эффекты реакции с учётом и без учёта концевых групп будут отличаться не более, чем на 0.1 %. Энергии связи: $E(O-O) = 188$ кДж/моль, $E(O-C) = 333$ кДж/моль.

Можно воспользоваться и другим подходом: сравнить полиэтилен с низкомолекулярными аналогами – алканами, также состоящими из последовательно соединённых CH_2 -групп. Стандартные энтальпии образования газообразных алканов C_2H_6 , C_3H_8 и C_4H_{10} составляют -84.0 , -105.0 и -126.0 кДж/моль соответственно, энтальпия образования этилена равна 52.4 кДж/моль.

3. Оцените энтальпию реакции полимеризации, используя стандартные энтальпии образования алканов и этилена. Указание: многие свойства алканов линейно зависят от числа атомов углерода в молекуле.

Оба использованных выше подхода описывают реакцию образования гипотетического «газообразного» полиэтилена и не учитывают, что в данной реакции образуется твёрдый полимер. Чтобы это учесть, нужно оценить энтальпию перехода полиэтилена из твёрдой фазы в газовую. Поскольку экспериментальное определение данной величины затруднительно, для этого можно использовать следующие данные:

Вещество	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	Вещество	C ₁₈ H ₃₈	C ₁₉ H ₄₀	C ₂₀ H ₄₂
$\Delta_{\text{исп.}}H^\circ$, кДж/моль	26.5	31.2	36	$\Delta_{\text{плавл.}}H^\circ$, кДж/моль	61	65	69

4. Рассчитайте энтальпию реакции полимеризации с образованием твёрдого полиэтилена. Для реакции в газовой фазе возьмите значение, полученное в пункте **3**.

Если не смогли выполнить п. 3, возьмите значение, полученное в п. 1.

Энтальпию реакции полимеризации можно также определить на основании экспериментальных данных. При сгорании 1 г полиэтилена в калориметрической бомбе выделилось 46.50 кДж теплоты (в пересчете на $T = 298$ К). Стандартные энтальпии образования углекислого газа и жидкой воды равны соответственно -393.5 и -285.8 кДж/моль.

5. Исходя из этих данных, определите энтальпию образования полиэтилена и энтальпию реакции полимеризации.

Расхождения между данными, полученными в пунктах **4** и **5**, можно отчасти объяснить тем, что полиэтилен представляет собой структуру с чередованием кристаллических (твёрдых) и аморфных (похожих на жидкость) участков. Долю кристаллических участков называют степенью кристалличности.

6. Оцените степень кристалличности (в %) полиэтилена, исходя из полученных Вами значений энтальпии реакции полимеризации. Аморфные участки рассматривайте как жидкий полиэтилен.

Десятый класс

Задача 10-1

На четверку с плюсом.

d -элементы образуют соединения в самых разных степенях окисления – от отрицательных до высших, часто соответствующих номеру группы. Сравним химию переходных элементов 4-го периода **A** – **K**.

Элементы **A** и **B** не образуют соединений в степени окисления +4. Для **A** наиболее устойчивы соединения в степени окисления +3, а для **B** – +2.

Для элементов **B**, **Г** и **Д** степень окисления +4 также не характерна, однако их удается стабилизировать в виде фторидных октаэдрических комплексов. Соответствующие цезиевые соли **B**₁, **Г**₁ и **Д**₁ получают фторированием смеси хлорида цезия с дихлоридами элементов **B**, **Г** и **Д**, соответственно. Массовая доля цезия увеличивается в ряду **Д**₁, **Г**₁, **B**₁.

Элементы **E** и **Ж** образуют устойчивые оксиды в степени окисления +4. Оксид **Ж**(IV) встречается в природе в виде минерала. Оксид **E**(IV) можно получить осторожным термическим разложением высшего оксида **E**, при этом потеря массы составляет 16.00%.

З₁, содержащее металл **З** в степень окисления +4, получают нагреванием стехиометрических количеств пероксида натрия Na₂O₂ с оксидом **З**₂. Так, для реакции с 1.31 г **З**₂ берут 2.84 г пероксида натрия. При внесении в воду **З**₁ разлагается с образованием красно-фиолетового раствора соли **З**₃ и коричнево-бурого осадка **З**₄. При пропускании в раствор **З**₃ углекислого газа эта соль также разлагается с образованием бесцветного газа, бесцветного раствора и осадка **З**₄, при прокаливании образующего **З**₅ с массовой долей **З** 69.94%.

Металлы **И** и **K** образуют устойчивые соединения в степени окисления +4. Так, при их хлорировании образуются жидкие хлорид **И**(IV) (бесцветный) и хлорид **K**(IV) (красно-коричневый). Хлорид **K**(IV) гидролизует в воде с образованием голубого раствора, имеющего сильно кислую среду, а раствор хлорида **И**(IV) в концентрированной соляной кислоте восстанавливается цинком с образованием сиренево-фиолетового раствора.

1. Определите элементы **А – К**. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З	И	К

2. Определите формулы веществ **В₁, Г₁, Д₁, З₁ – З₅**. Решение подтвердите расчетом.

Конечный ответ представьте в виде таблицы:

В₁	Г₁	Д₁	З₁	З₂	З₃	З₄	З₅

3. Напишите уравнения реакций:

- а) синтеза **В₁**;
- б) гидролиза **З₁**;
- в) разложения **З₃** при пропускании в раствор **СО₂**;
- г) гидролиза хлорида **К(IV)**.

Задача 10-2

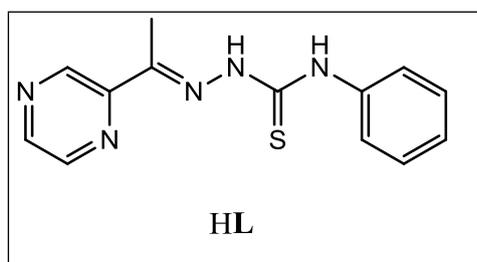
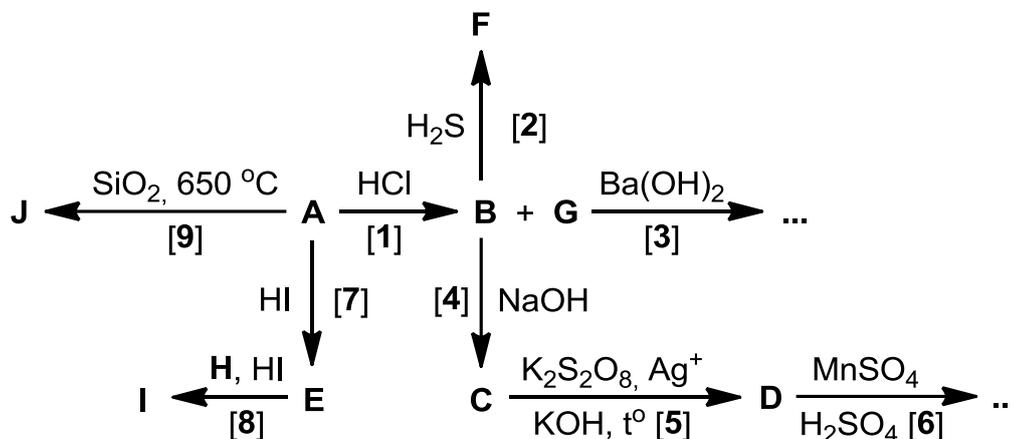
Саксонский минерал

Минерал **А**, в состав которого входит элемент **Х**, был впервые обнаружен на рудниках в Саксонии в 1841 году. При обработке его навески массой 2.55 г избытком соляной кислоты произошло выделение 123 мл газа **Г** (при 27 °С, 1 атм.), а в растворе образовалась соль **В** (*р-ция 1*). Пропускание сероводорода через полученный раствор приводит к выпадению осадка **Е** чёрного цвета (*р-ция 2*). При пропускании полученной порции газа **Г** через баритовую воду происходит помутнение раствора (*р-ция 3*), при этом масса раствора увеличивается на 0.22 г. На схеме ниже приведены также некоторые дополнительные превращения веществ, содержащих элемент **Х** в своём составе. **Х** не содержится в веществах **Г** и **Н**.

Вещество **И** (массовая доля иода 68.957 %, **Х** 25.235 %) из-за своих выдающихся оптических свойств рассматривается в качестве перспективного компонента солнечных батарей. Для его получения применяют спиртовой раствор органического соединения **Н**.

Вещество **К** можно считать стехиометрическим смешанным оксидом. Оно представляет интерес в первую очередь из-за своих пьезоэлектрических

свойств и хорошей фотопроводимости. Отметим, что вещество **J** имеет кубическую кристаллическую решётку с параметром $a = 10.105 \text{ \AA}$ и плотность 9.20 г/см^3 , при этом на одну ячейку приходится две формульных единицы вещества. Массовая доля более лёгкого элемента в **F** составляет 18.709 %.



В 2012 году китайские учёные синтезировали комплексное соединение **K**, в состав которого входит лиганд **L⁻**, и характеризовали его строение. Его можно использовать против патогенных бактерий *Pseudomonas aeruginosa*, которые являются возбудителями различных опасных заболеваний. Комплексное соединение **K** было получено из **E** в растворе метанола и азотной кислоты при нагревании с веществом **HL** (см. рисунок справа). Элементный состав **K** приведён в таблице:

Элемент	C	H	S	N
ω, %	26.47	2.54	5.05	15.43

1. Укажите формулы соединений **A–J**. Изобразите пространственное строение аниона, входящего в состав соли **I**, если известно, что соответствующий ему полиэдр содержит ось симметрии третьего порядка и два типа атомов иода.

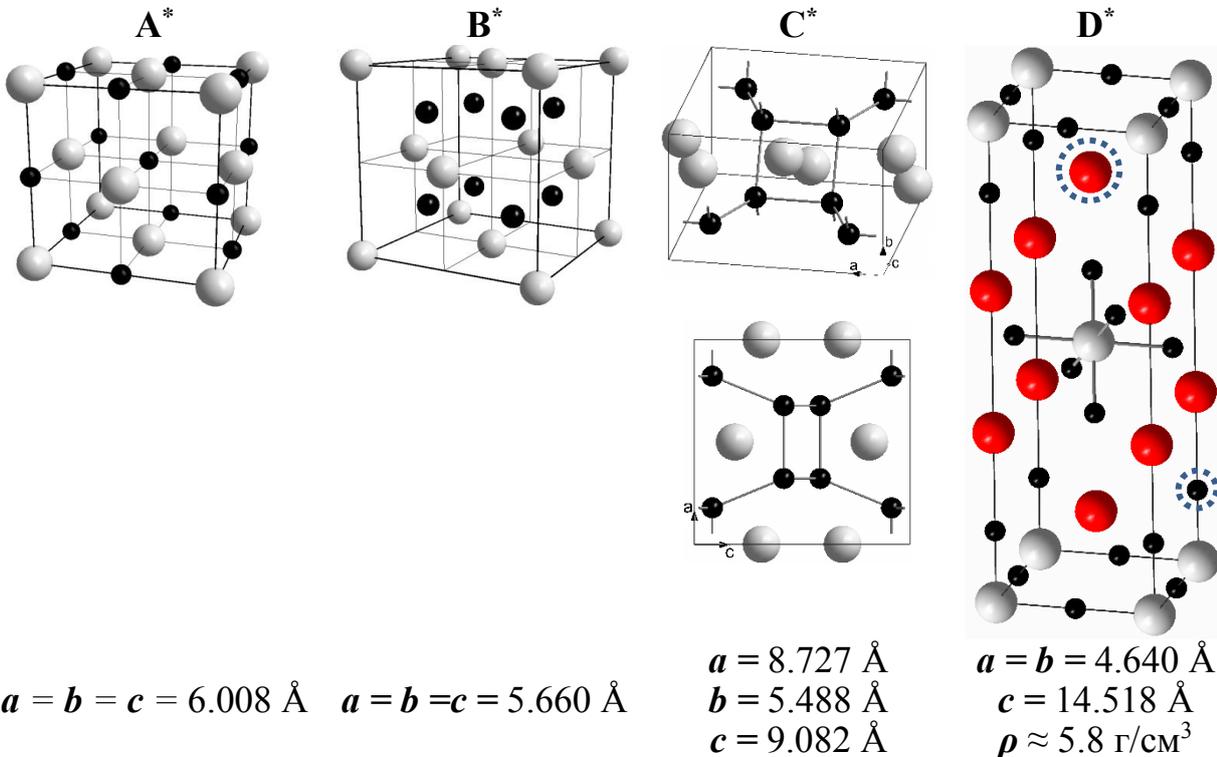
2. Запишите уравнения реакций **1–9**.

3. Определите число формульных единиц **A**, приходящихся на одну элементарную ячейку. Элементарная ячейка этого минерала представляет собой параллелепипед, имеющий стороны 3.865, 3.862 и 13.68 Å , а его расчётная плотность – 8.15 г/см^3 . Если Вам не удалось установить вещество **A**, напишите общую формулу для расчёта искомой величины.

4. Установите брутто-формулу комплекса **K**. Установите дентатность лиганда **L⁻** и изобразите структурную формулу любого изомера **K**.

Задача 10-3

Для элементов X, Y и Z известны соединения А – Е. В состав А входят X и Y, В и Е – X и Z, С – Y и Z, а D – X, Y и Z. Соединения А, В и D имеют ионное строение, в структурах С и Е атомы Z ковалентно связаны между собой.



1. Определите неизвестные элементы X, Y, Z и вещества А – Е, ответ обоснуйте. Подтвердите расчетом плотности D.
2. Предложите метод синтеза Е, используя В в качестве единственного источника Z. Что произойдет при растворении Е в воде? Запишите уравнения предложенных химических реакций, укажите условия их проведения.
3. В структуре D все расстояния между ближайшими белыми и черными атомами одинаковы. Расстояние между выделенным красным шаром и лежащем ниже (на рисунке) черным более короткое, остальные расстояния до черных шаров одинаковы.
4. Определите координаты[†] выделенных атомов.

* цвета шариков не соответствуют типам атомов и выбраны произвольно, любые совпадения случайны. Каждому цвету соответствуют атомы одного сорта в данной структуре.

[†] центр координат находится в одной из вершин параллелепипеда, оси совпадают с ребрами элементарной ячейки, а единичные отрезки соответствуют параметрам ячейки a , b и c , т.е. в структуре D координаты центрального белого атома (0.5; 0.5; 0.5). Порядок координат соответствует параметрам a , b и c .

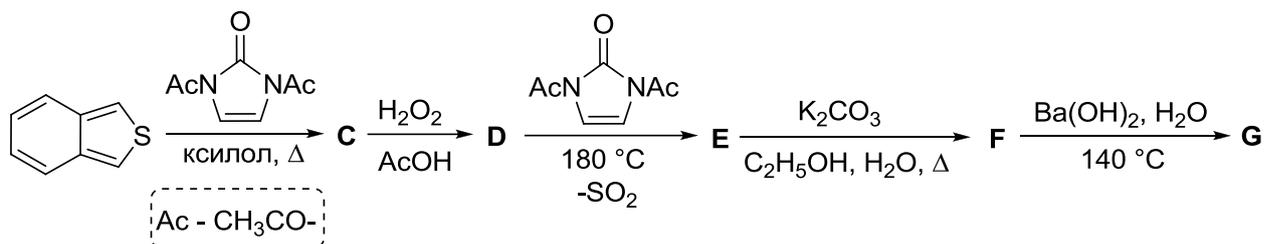
Задача 10-4

Газ **X** (плотность **X** по SO_2 составляет 0.844) имеет особое значение в истории химии полимеров. Первый промышленный способ получения **X** был разработан в 1926–1927 годах С.В. Лебедевым исходя из соединения **A**. Однако в настоящее время основным методом получения **X** в промышленности является пропускание газа **B**, не обесцвечивающего бромную воду, через слой катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 500–600 °С. Помимо полимерной химии, **X** применяется и в тонком органическом синтезе для получения разнообразных соединений. Поскольку газообразный **X** не слишком удобно использовать в качестве реактива в лаборатории, часто химики работают с твёрдым циклическим соединением **Y**, которое при нагревании до температуры 100 °С или выше даёт **X**. В свою очередь, **Y** может быть получено взаимодействием **X** и SO_2 в автоклаве при 130 °С.



1. Установите структуры соединений **A**, **B**, **X** и **Y**. Приведите структуру элементарного звена, получаемого из **X** полимера.

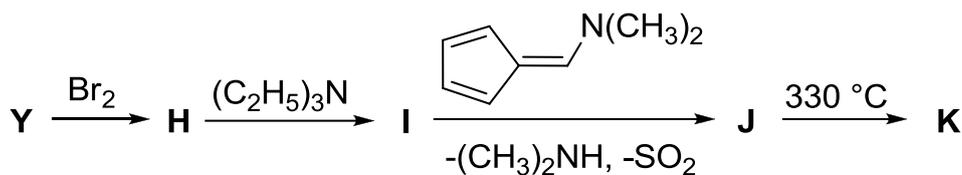
Такой подход к формированию реакционноспособного фрагмента **X** в сложных молекулах был использован в синтезе труднодоступного тетрамина **G**, проведённом группой Нобелевского лауреата Жана-Мари Лена.



2. Установите структуры соединений **C–G**.

Кроме того, соединение **Y** можно использовать для синтеза углеводорода **J** с весьма интересным строением и свойствами. Например, **J** имеет синюю окраску и дипольный момент 1.08 D. При длительном нагревании расплава **J** происходит его изомеризация в бесцветный углеводород **K**. В природе углеводород **J** можно найти в таких растениях, как ромашка (из эфирного масла

которой он был впервые выделен ещё в XV веке), тысячелистник и полынь.



3. Изобразите структурные формулы соединений **Н–К**.

Задача 10-5

Пары пары твёрдых веществ

Давление пара твёрдого вещества – трудноизмеримая характеристика, поскольку давление паров, устанавливающееся над твёрдыми веществами, обычно очень мало. Один из способов измерения таких малых давлений – метод Кнудсена. В этом методе используется ячейка, которая представляет собой камеру с отверстием малого размера. В камеру помещают образец твёрдого вещества и измеряют потерю массы ячейки за счёт вылета (эффузии) частиц вещества через отверстие. Скорость потери массы ячейки w (кг/(м²·с)) в расчёте на единицу площади отверстия связана с давлением паров вещества p (Па), температурой T (К) и молярной массой вещества M , выраженной в единицах СИ:

$$w = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}.$$

Описанная зависимость $w(p)$ справедлива только для отверстий, диаметр которых мал по сравнению с длиной свободного пробега частиц газа. Длина свободного пробега – это среднее расстояние, которое проходят частицы в газе между двумя столкновениями с другими частицами. Её можно связать с частотой столкновений

$$z = \sqrt{2}\pi d^2 v_{cp} n,$$

равной количеству столкновений одной частицы с другими в секунду (d – диаметр частиц, v_{cp} – их средняя скорость, n – число частиц в 1 м³ газа).

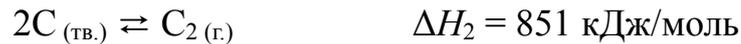
В ячейку Кнудсена с диаметром отверстия 0.10 см поместили измельчённый

бериллий. При 1537 К масса ячейки уменьшилась на 6.84 мг за 2.0 ч.

1. Рассчитайте давление насыщенных паров бериллия при 1537 К.

2. Считая, что максимально допустимый размер отверстия в 10 раз меньше длины свободного пробега, определите диапазон давлений паров бериллия, которые можно измерять с помощью описанной ячейки при 1537 К. Диаметр атома бериллия примите равным $2.24 \cdot 10^{-10}$ м.

Масс-спектрометрия позволяет определять не только давления насыщенных паров и энтальпии сублимации нелетучих твёрдых веществ, но и состав пара. Оказалось, например, что пары над графитом при высоких температурах можно считать состоящими из трёх частиц: $C_{(г)}$, $C_{2(г)}$ и $C_{3(г)}$, а энтальпии сублимации с образованием этих частиц составляют:



Зависимость давления каждой формы от температуры описывается уравнением:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + const .$$

При температуре 2500 °С общее давление паров над графитом составляет 2.49 Па, при этом мольные доли $C_{(г.)}$ и $C_{2(г.)}$ в газовой смеси составляют 21 % и 4.8 % соответственно.

3. Рассчитайте энергию связи углерод-углерод в молекуле C_2 и среднюю энергию связи углерод-углерод в графите, считая, что энергия взаимодействия между слоями в графите равна 10 кДж/моль атомов углерода, а каждый атом в слое связан с тремя другими одинаковыми связями.

4. Рассчитайте давление паров над графитом при температуре 2680 °С и состав пара в мольных процентах.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Ковалентный» металл

Металл **М** широко применяется в металлургии. Так его использование в качестве легирующего компонента обеспечивает одновременное увеличение коррозионной стойкости и прочностных свойств стали.

В промышленности металл **М** получают обжигом минерала **А**, содержащего 60.0% **М** по массе, при температуре 900 – 1000 °С (*р-ция 1*), в ходе этой реакции все элементы меняют свои степени окисления. Образующееся вещество **В** дополнительно очищают и восстанавливают водородом (*р-ция 2*).

Соединения этого металла в низких степенях окисления могут содержать связи металл-металл, т.е. являются кластерами. Примером такого соединения может служить вещество **Х**, получаемое путем нагревания карбонила металла **М** с уксусной кислотой (*р-ция 3*). При этом выделяется газ с относительной плотностью по воздуху 0.837. В ходе анализа комплексного соединения **Х** был получен следующий элементный состав (в масс. %): 44.9% **М**, 22,4% С, 2,8% Н, 29,9% О.

Соединение **Х** является отличным исходным реагентом для получения других **М**-содержащих кластеров. Например, обработка **Х** концентрированной соляной кислотой при температуре ниже комнатной приводит к образованию хлоридного комплекса **У** (обменная *р-ция 4*).

Интересно, что дихлорид металла **М** содержит в своей структуре кластерные группировки **З**. Лиганды, входящие в состав кластерного иона, связаны намного прочнее внешних, поэтому при действии спиртового раствора нитрата серебра не удается полностью осадить все хлорид-ионы. Так, при сливании 50 г 5%-ного раствора дихлорида металла **М** и 150 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0.1 моль/л выпадает осадок массой 1.43 г (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Определите металл **М**. Определите неизвестные вещества **Х**, **У**, **А** и **В**, ответ обоснуйте.
2. Предложите способ очистки вещества **В**.

3. Определите кратность связи металл-металл в соединениях **X** и **Y**, учитывая, что для этих комплексов правило Сиджвика не выполняется и они имеют 16 электронную конфигурацию.
4. Установите состав и заряд кластерного иона **Z**, если известно, что в него входят 6 атомов металла **M**. Ответ подтвердите расчетом. Какую часть хлорид-ионов удается осадить?
5. Напишите уравнения реакций **1 – 5**.

Задача 11-2

*Ближний сосед лучше дальней родни
Пословица*

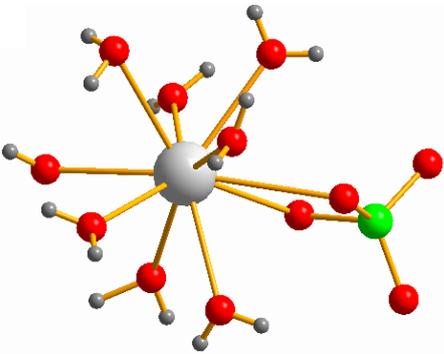
Структуру соединений в растворах исследовать достаточно сложно. Методами, позволяющими это делать, являются рентгеновская спектроскопия, в частности EXAFS, и рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, которые позволяют определить на каком расстоянии находятся соседние атомы и оценить их количество. Эта информация не является полной, но позволяет высказывать обоснованные предположения о строении частиц в растворе.

Исследование водных растворов перхлората тория(IV) при различной кислотности среды дало следующие результаты, представленные в таблице. Приведены расстояния между атомами тория и его соседями, количество указано в пересчете на один атом тория, погрешность в измеренных расстояниях составляет ~5-10%.

p-p	pH‡	C(Th), M	Th - O		Th - Th	
			Расстояние, Å	Кол-во	Расстояние, Å	Кол-во
I	-0.70	1.06	2.45	9.0		
			4.59	12.0		
			6.85	10.0		
II	1.23	0.88	2.37	3.0	3.98	0.75
			2.47	5.0	4.72	0.13
			4.66	10.0	6.53	0.13
III	1.23	0.44	2.37	2.5	3.98	0.69
			2.47	5.5	4.72	0.10
			4.66	10.0	6.53	0.10
IV	2.35	0.53	2.39	4.67	4.02	1.33
			2.50	3.33	4.71	0.83
			4.63	8.0	6.52	0.33

‡ Кислотность среды, водородный показатель $pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -lg[H_3O^+]$

Из данных рентгеноструктурного анализа удалось уточнить структуру перхлората тория, на рисунке представлен фрагмент структуры, изображающий ближнее окружение иона металла, в таблице приведены некоторые межатомные расстояния.

	Расстояние, А	
Th - O (H ₂ O)	2.433 - 2.488	
Th - O (ClO ₄)	2.515(6); 2.757(7)	
Th - Cl	3.348(2)	
Th - Th	7.52 - 9.90	

Вопросы:

1. Определите кч[§] тория во всех частицах в растворе.
2. Предложите состав и строение всех частиц в растворе перхлората тория при различных рН, схематично изобразите строение частиц в растворах **I** и **II**. Ответы обоснуйте.
3. Качественный состав растворов при рН = 1.23 одинаковый, а количественный - разный, определите концентрации комплексов тория в растворах.
4. В каких условиях следует получать перхлорат тория? Выскажите предположение о составе осадка, образующегося при перекристаллизации перхлората тория из водного раствора. Ответ обоснуйте.

Задача 11-3

Каждое из соединений **A** – **G** образовано тремя элементами и содержит 44.4% углерода и 3.7% водорода по массе. Соединение **A** – бесцветная легкоподвижная жидкость с т. кип. 26.7 °С. Она смешивается во всех соотношениях как с протонными растворителями (водой, этанолом), так и с диметилловым эфиром, однако при длительном взаимодействии с водой медленно разлагается, образуя сперва олигомер **B**, а затем при длительном

[§] к.ч. – координационное число, число ближайших соседей, в структуре перхлората тория к.ч. металла равно 10.

стоянии соль **H**. Было выдвинуто предположение, что превращение **A** в ациклическое соединение **B**, обладающее дипольным моментом 7.8 D, является постадийным процессом, включающим последовательное образование в качестве интермедиатов соединений **C** и **D**. Однако все попытки зафиксировать **C** при обычных условиях были безуспешны; это соединение удалось лишь частично охарактеризовать в аргоновой матрице. Напротив, соединение **D** относительно стабильно, а его соль с 4-метилбензолсульфоновой кислотой коммерчески доступна. Реакция **D** с **A** приводит к образованию **B**. При взаимодействии с формамидом (HC(=NH)NH_2) **B** подвергается изомеризации с образованием производного имидазола **E**, реакция которого с одним эквивалентом **A** приводит к образованию продукта **F**.

Соединение **G**, изомер **A**, было детектировано астрономами в межзвёздном пространстве, но никогда не фиксировалось на Земле ввиду его значительной нестабильности по отношению к **A**. Считается, что соединение **A**, также найденное в межзвёздном пространстве, а также в атмосфере Юпитера и Титана (спутника Сатурна), сыграло основную роль в происхождении жизни на Земле, будучи предшественником и аминокислот, и нуклеиновых кислот. Однако для человека и многих животных оно является очень сильным ядом. Соединение **F**, напротив, играет важнейшую роль в жизни человека, являясь одним из азотистых оснований, входящих в состав РНК и ДНК.

1. Напишите структурные формулы соединений **A–G**.

При растворении в водном растворе KOH **A** образует соль **I**, которая при длительном хранении в воде разлагается с образованием соли **J** и бинарного газа **K**, которые также образуются из **H** при действии KOH .

2. Напишите формулы соединений **H–K**.

Многие растения для защиты от животных в период, когда плоды ещё не созрели, генерируют соединение **A**, а из него – производные с различными альдегидами, в первую очередь сахарами. С альдегидами эффективно реагируют также соединения **B**, **D**, **E** и **F**, причём в случае **B**

возможно образование как ациклического, так и циклического продуктов.

3. Напишите структурные формулы продуктов реакции соединений **A** и **B** (оба возможных продукта) с бензальдегидом.

Соединение **B** при кипячении с бинарным веществом **L** в ледяной уксусной кислоте образует другое бинарное вещество **M**, молекулы которого имеют плоское строение и ось симметрии третьего порядка. В свою очередь, вещество **L** (содержит 42.9% углерода по массе) можно получить окислением динатриевой соли тетрагидрокси-*пара*-бензохинона 25%-й азотной кислотой.

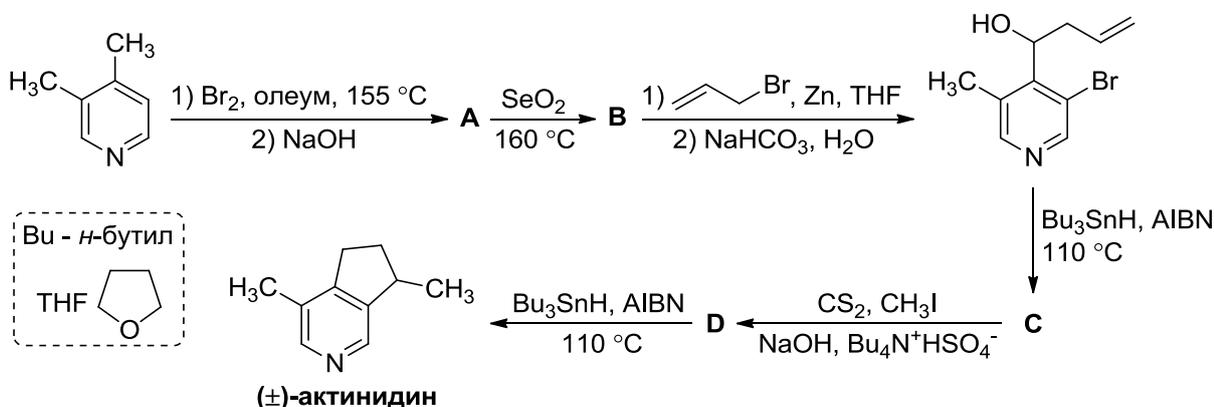
4. Напишите структурные формулы соединений **L** и **M**.

Задача 11-4

«Кошачьи секреты»

У всех есть свои маленькие слабости, даже у котов! Все мы знаем, что они просто не могут устоять перед флакончиком с валерианкой или мешочком с кошачьей мятой. Почувствовав их запах, наши пушистые друзья становятся очень ласковыми и игривыми, трутся и катаются по полу, ощущая полное наслаждение. На данный момент установлено несколько веществ, которые дают такой эффект на представителей кошачьих, в том числе и крупных.

В корнях валерианы лекарственной (*Valeriana officinalis*) содержится **актинидин** – производное пиридина. Получить его в виде рацемической смеси можно из 3,4-лутидина по следующей ниже схеме, где ключевой стадией является замыкание пятичленного цикла по радикально-цепному механизму.

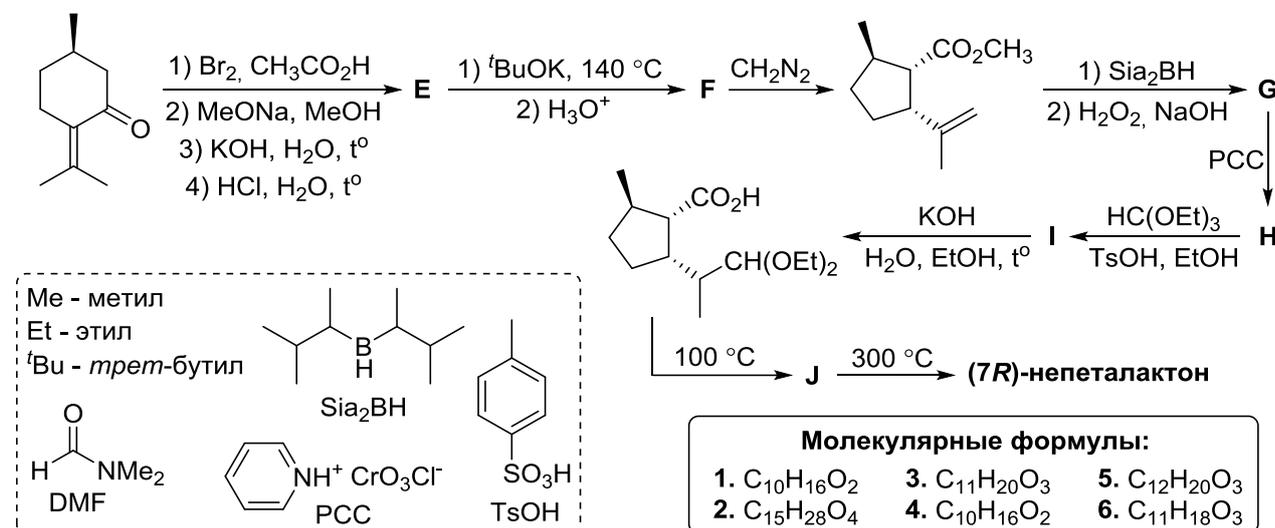


1. Приведите структурные формулы соединений **A–D**.

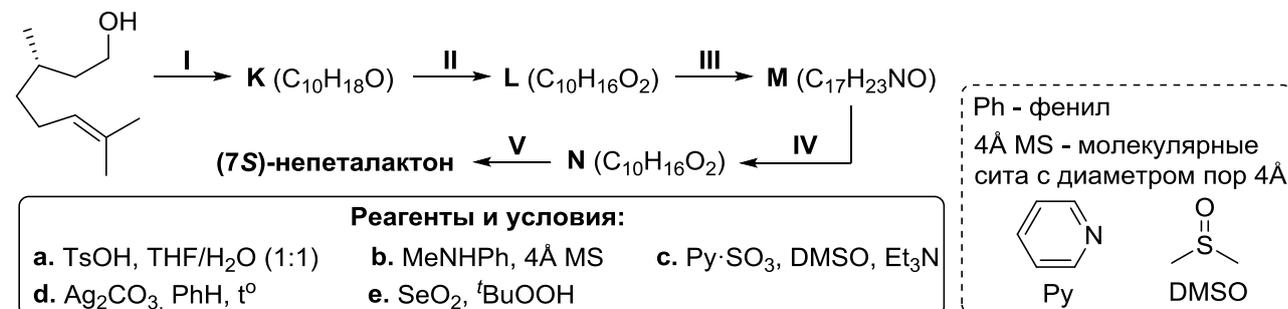
2. Описанным эффектом на кошек обладает лишь (*S*)-энантиомер **актинидина**. Приведите его структурную формулу.

3. Что такое AIBN и для чего его добавляют в приведённые выше реакции? Приведите его структурную формулу, название и уравнения реакций, объясняющие его использование.

Другим веществом, которое содержится в эфирном масле кошачьей мяты (*Nepeta cataria*), является **непеталактон**. Данное природное соединение представляет собой бициклический монотерпеноид, а в названии содержится информация о классе химического соединения. Известно множество способов синтеза его энантиомеров. Ниже приведены два из них, использующие оптически активные природные вещества (*R*)-пулегон и (*S*)-цитронеллол в качестве предшественников.



4. Соотнесите молекулярные формулы 1–6 с соединениями E–J и приведите их структурные формулы. Учтите, что одно из соединений с формулой C₁₀H₁₆O₂ имеет бициклическое строение. Соотнесение без объяснений или структурных формул не оценивается.



5. Соотнесите реагенты и условия проведения реакций I–V с предложенными в списке а–е. Приведите структурные формулы продуктов K–N. Учтите, что M

и **N** имеют бициклическое строение (без учёта фенильного заместителя). Соотнесение без объяснений или структурных формул продуктов не оценивается.

6. Нарисуйте структурные формулы энантиомеров (**7R**)- и (**7S**)-непеталактона и укажите абсолютную конфигурацию всех хиральных центров в этих соединениях.

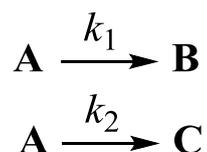
Задача 11-5

Параллельные реакции одинакового и разного порядка

Углеводород **A** – один из продуктов димеризации бутадиена. Это циклическое соединение, имеющее плоскость симметрии и два третичных атома углерода.

1. Установите структуру **A**.

При небольшом нагревании в ксилоле **A** изомеризуется параллельно в два углеводорода неразветвленного строения, **B** и **C**, которые являются геометрическими изомерами и имеют изолированные двойные связи:



Кинетические параметры для обеих реакций приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Реакция	Предэсп. множитель $A, \text{с}^{-1}$	Энергия активации E_a , кДж/моль
A → B	$1.2 \cdot 10^{11}$	110
A → C	$4.8 \cdot 10^{10}$	100

2. а) Сколько процентов **A** превратится в **C** при температуре 70 °С по окончании реакций?

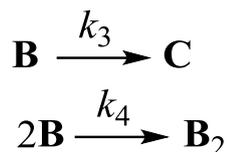
б) Изобразите структуры **B** и **C**, если известно, что **C** имеет плоскость симметрии.

в) Чему равен период полупревращения **A** при 70 °С? Сколько процентов **A** изомеризуется за 1 ч при этой температуре?

г) Предложите способ определения эффективной энергии активации для суммарного превращения **A** и, используя этот способ, рассчитайте её значение.

В газовой фазе при температурах выше 100 °С углеводород **B** также вступает

в параллельные реакции – он изомеризуется в С и одновременно димеризуется:



В таблице 2 приведены некоторые кинетические данные для этой системы при 120 °С.

Таблица 2

$t, \text{с}$	Суммарная скорость расщепления \mathbf{B} , $r_{\mathbf{B}}, \text{М / с}$	Скорость образования \mathbf{C} , $r_{\mathbf{C}}, \text{М / с}$	$c(\mathbf{B}), \text{М}$	$c(\mathbf{C}), \text{М}$	$c(\mathbf{B}_2), \text{М}$
0	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0	0
∞				$6.7 \cdot 10^{-4}$	

3. а) Изобразите возможную структуру \mathbf{B}_2 (без учёта стереохимии).
 б) Рассчитайте константы k_3 и k_4 .
 в) Заполните пустые места в нижней строке таблицы.
 г) Оцените любым разумным способом кинетический порядок x для суммарной реакции расщепления \mathbf{B} :

$$r_{\mathbf{B}} = k_{\text{эксп}} (c(\mathbf{B}))^x.$$

Дополнительная информация

Зависимость концентрации c реагента от времени для реакций 1-го порядка: $kt = \ln \frac{c_0}{c}$,

уравнение Аррениуса: $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.

Задания 2 теоретического тура

Неорганическая химия

Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Взаимодействие светло-серого металла X в атмосфере простого вещества Y^{**} проводили при различных температурах. При 450°C из 1.00 г металла получено 3.50 г тёмного кристаллического порошка X_1 (*р-ция 1*), при 600°C – 4.33 г тёмного кристаллического порошка X_2 (*р-ция 2*), а при 720°C – 2.67 г оранжевого порошка X_3 (*р-ция 3*). Весь X_3 растворили в горячем растворе гидроксида натрия (*р-ция 4*), раствор нейтрализовали и добавили нитрат серебра (*р-ция 5*). Выпал желтоватый осадок массой 1.31 г. Если реакцию при 720°C проводить в присутствии бромида натрия, то вместо X_3 образуется вещество X_4 (*р-ция 6*), причем теоретически из 1.00 г металла можно получить 3.02 г X_4 .

X_1 и X_3 нерастворимы в воде, а X_2 растворяется. X_1 имеет полимерное строение: в нем каждый атом X окружен шестью атомами Y , которые связаны с не более чем двумя атомами X . В структуре X_3 и X_4 , атомы X лежат в вершинах одного и того же правильного полиэдра, при этом в X_3 две трети атомов Y связаны с тремя атомами X .

Из раствора в тетрагидрофуране (thf) вещество X_1 кристаллизуется в виде продукта X_5 с массовой долей Y 43.43% . Нагревание X_5 в вакууме приводит вновь к X_1 .

Комплекс X_6 , содержащий $\sim 25\%$ Y , образуется при кипячении X_5 в толуоле с 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme). Его восстановление амальгамой натрия в тетрагидрофуране в атмосфере азота в присутствии 1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm) (*р-ция 7*) приводит к образованию комплекса X_7 , не содержащего Y с массовой долей X 8.47% .

Вопросы:

1. Определите состав веществ X_1 – X_4 . Ответ обоснуйте, подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
3. Изобразите или подробно опишите строение X_1 , X_3 и X_4 .
4. Определите состав X_5 , X_6 и X_7 , подтвердите его расчетом.

** Далее элементы и простые вещества обозначены одной буквой

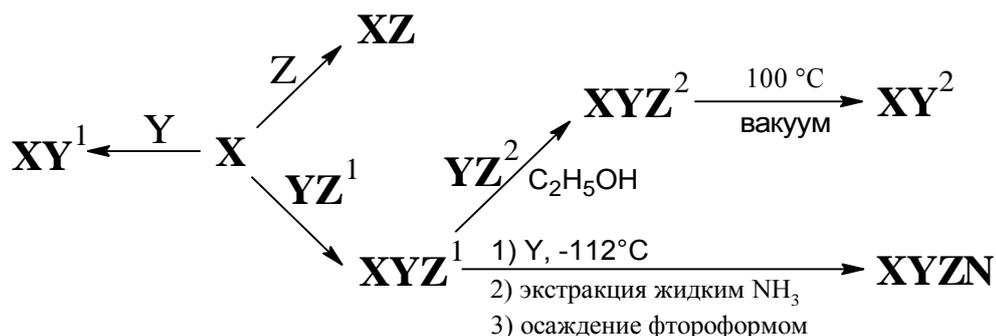
5. Для вещества X_5 изобразите все изомеры.
6. Какой комплекс образуется, если *p-цию* 7 проводить в атмосфере аргона?
 Ответ обоснуйте.

Справочные данные:

1. thf C_4H_8O $M_r = 72.11$
2. tdppme $C_{41}H_{39}P_3$ $M_r = 624.67$
3. dppm $C_{25}H_{22}P_2$ $M_r = 384.39$

Задача 2 (для 9 и 10 классов)

Элементы X , Y и Z образуют между собой ряд соединений, часть из которых представлена на схеме. Качественный состав вещества отражен в его названии (например, $XYZN$ состоит из элементов X , Y , Z и азота), различные по количественному составу соединения имеют разные индексы. Простые вещества в различных аллотропных модификациях обозначаются одинаково.



Все вещества, содержащие элемент X – твердые при комнатной температуре и атмосферном давлении, вещества YZ^1 и YZ^2 – жидкие. В соединениях XY^1 и XY^2 средняя степень окисления каждого элемента целая. Потеря массы при переходе $XYZ^2 \rightarrow XY^2$ (*p-ция* 1) составляет 60.4%.

Вещество XY^3 до настоящего времени не удалось получить в чистом виде.

1) По одной из методик через XYZ^1 , смоченный небольшим количеством аммиака, пропускали газ Y в течении 15 минут при $-112^\circ C$ (*p-ция* 2). Затем целевой продукт экстрагировали жидким аммиаком, в котором XYZ^1 не растворим. Раствор в жидком аммиаке вылили во фтороформ, при этом в осадок выпало красное вещество $XYZN$, разлагающееся при повышении температуры.

Для установления состава навеску $XYZN$ нагрели до $-78^\circ C$, при этом начал выделяться газ, который собрали, и измерили его плотность при

нормальных условиях ($T=273\text{K}$, $p = 1\text{атм}$), она составила 0.872 кг/м^3 . После анализа твердого остатка установили, что он содержит в себе 3 вещества: XYN^1 , XYN^2 и XYZ^1 , которые находятся в мольном соотношении $1 : 9.59 : 31.8$. Потеря массы составила 71.7% .

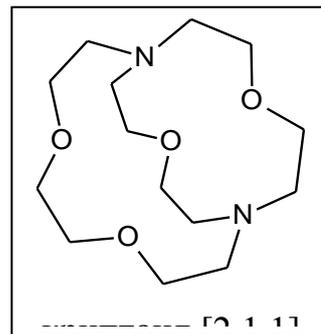
2) В другой работе в аммиачном растворе, содержащем XY^3 , растворили эквимольное количество криптанда [2.1.1], а затем раствор упарили при -50°C , получив в остатке красное кристаллическое вещество А. Упарив раствор без криптанда при -60°C , исследователи обнаружили в твердом остатке только вещество XYZ^1 (*р-ция 3*).

При облучении легкого стабильного природного изотопа X нейтронами образуются атомы Z и B (*р-ция 4*).

Атомы Z используют в качестве радиоактивной метки. Для введения метки в XZ его выдерживают в атмосфере Z, содержащей радиоактивные атомы. Для направленного синтеза меченных соединений можно использовать продукт реакции меченного XZ с AlBr_3 (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Определите элементы X, Y, Z.
2. Определите вещества А-С, XY^{1-3} , YZ^{1-2} , Z, XZ, XZ', XYN^{1-2} и XYZN , а также состав газа, выделяющегося при разложении XYZN , ответ подтвердите расчетами. Запишите уравнения реакций 1 – 5, укажите условия их проведения.
3. Почему реакция XYZ^1 с YZ^2 проводится в этиловом спирте, а не в воде?
4. Для чего XY^2 используется на космических станциях (запишите уравнение реакции)?
5. Почему исследователи использовали именно криптанд [2.1.1], какую роль он выполнял?
6. Рассчитайте удельную радиоактивность (в Кюри^{††} на грамм) вещества С, если период полураспада Z равен 12.3 года. Считайте, что вещество чистое.

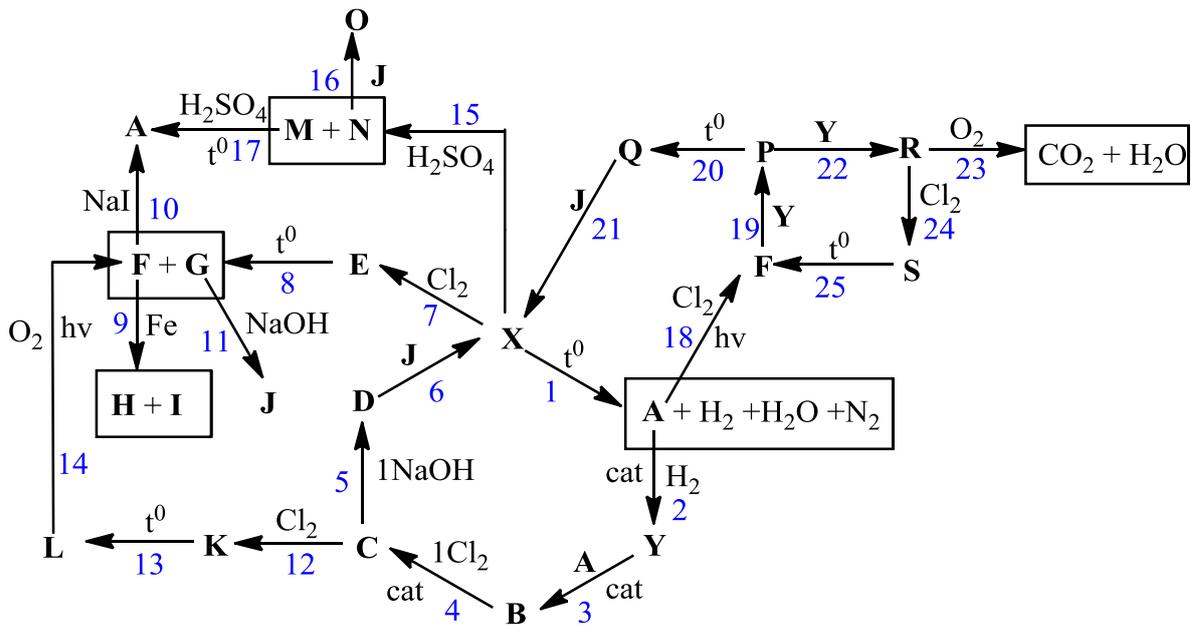


^{††} Активность вещества равна 1 Кюри, если в нем каждую секунду происходит $3.7 \cdot 10^{10}$ радиоактивных распадов.

Задача 2 (для 9 и 10 классов)

«Пристегнись крепче»

В первой половине прошлого века использование **X** позволяло автомобилям на дорогах общего пользования достигать «космической» скорости 430 км/ч, а позднее и 450 км/ч. Это оказалось возможным благодаря тому, что **X** не потребляет кислород при сгорании. Для предотвращения детонации **X** при хранении использовали топливную смесь, содержащую 4 масс. % **Y**. Схема превращений веществ с участием **X** и **Y**:



Примечания к схеме:

1) Если продукты реакции выделены в рамку, то в данной реакции других веществ не образуется.

2) **O** бесцветный газ тяжелее кислорода. В реакции **15** H_2SO_4 – реагент, а в реакции **17** выступает в качестве катализатора.

3) В реакции **9** образуется жидкость **H** и твердый продукт **I**. **J** можно отыскать в таблице растворимости.

4) **B**, **C**, **K**, **M** являются кислотами, **L** не содержит кислород и используется в качестве растворителя.

Задание:

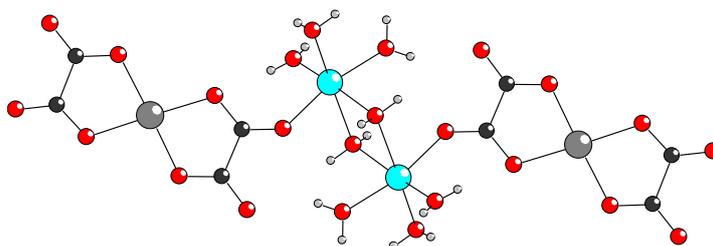
Составьте полные уравнения всех **25** реакций, аргументируйте свой выбор реагентов для них.

Задача 4 (для 9 и 10 классов)

Предшественники биметаллических систем

В 2019 г. в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН синтезированы соединения **C**, **E** и **H**, которые при температуре 300–400 °С разлагаются с образованием биметаллических продуктов. Полученные таким способом образцы состоят из частиц размером от 5 до 50 нм. В последние годы такие соединения, получившие название наносплавы, стали широко использоваться в катализе, обгоняя по эффективности своих монометаллических аналогов. Ниже описана схема получения наносплавов **D**, **F** и **I**, а также их предшественников **C**, **E** и **H**.

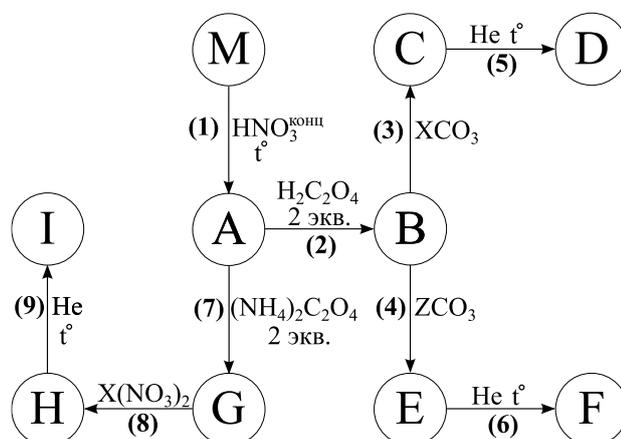
Благородный металл **M** растворяется в концентрированной азотной кислоте при нагревании (*p-ция 1*) с образованием соединения **A**. При взаимодействии **A** с двумя эквивалентами щавелевой кислоты (*p-ция 2*) получается соединение **B**. Если к полученному раствору **B** добавить свежесозаженные карбонаты металлов XCO_3 или ZCO_3 , то при аккуратном упаривании раствора образуется двойная комплексная соль **C** (*p-ция 3*) или мономолекулярный четырёхъядерный комплекс **E** (*p-ция 4*), соответственно. Известно, что массовое содержание воды в соединении **C** составляет 34,55 %, а в соединении **E** – 39,53 %. По данным рентгеноструктурного анализа олигомер **E** имеет следующее строение (показана структура координационного узла без учета внешнесферной воды).



При нагревании **C** в атмосфере гелия образуется твердый раствор **D** (*p-ция 5*), в котором массовая доля **M** составляет 64,36 %. При нагревании **E** в атмосфере гелия образуется интерметаллид **F** (*p-ция 6*), в котором массовая доля **M** 61,94 %. Мольное соотношение металлов в соединениях **C**, **D**, **E** и **F** одинаковое.

Если к соли **A** добавлять вместо щавелевой кислоты два эквивалента оксалата аммония, то образуется оранжевая соль **G** (*p-ция 7*).

При взаимодействии раствора **G** с раствором нитрата $X(NO_3)_2$ после медленного упаривания кристаллизуется соль **H** (*р-ция 8*), в которой массовое содержание воды составляет 23,71 %. Разложение соли **H** в инертной атмосфере, приводит к образованию биметаллического твердого раствора **I** (*р-ция 9*), в котором массовая доля **M** составляет 73,04 %.



Будучи благородным металлом, **M** обладает высокой стоимостью, поэтому все содержащие его растворы необходимо собирать, а затем перерабатывать и тщательно очищать. Для такой тонкой очистки удобно использовать приведенный ниже подход. Соединение **J** образуется при взаимодействии раствора **A** с избытком концентрированного раствора аммиака (*реакция 10*). Затем раствор **J** аккуратно упаривают и добавляют концентрированную соляную кислоту до $pH \sim 1$, при этом количественно осаждается соединение **K** (*реакция 11*). Металл **M** можно выделить в чистом виде восстанавливая **K** водородом при нагревании (*реакция 12*).



Если к раствору **A** добавить сначала концентрированную соляную кислоту, а затем аккуратно добавлять раствор аммиака образуется осадок соединения **L**. Дополнительно известно, что содержание всех элементов в **L** такое же, как в соединении **K**.

Вопросы:

1. Определите металлы **M**, **X** и **Z**, а также формулы соединений **A** – **I**.
Напишите уравнения реакций **1** – **9**, приведенных на схеме.

2. Приведите уравнения двух реакций **различных** процессов, в которых в качестве катализатора используется металл **М** в виде простого вещества или в составе соединений.
3. Как называется процесс тонкой очистки и выделения благородных металлов?
4. Приведите координационные формулы соединений **Ж** и **К**. Напишите уравнения реакций **10** – **12**.
5. Соединение **К** может существовать в виде двух изомеров. Приведите структурную формулу **К**, а также кратко (1-2 предложения) поясните, почему именно этот изомер образуется в реакции **11**.
6. Напишите координационную формулу соединения **Л**. Приведите тривиальное название **Л**, а также назовите его по систематической номенклатуре.

Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

«Ты носи меня река...»

Металл **Х**, существование которого было предсказано Менделеевым, обнаружен в начале 20 века в основном силикате бериллия, собственных месторождений **Х** почти не образует. Будучи тугоплавким (по температурам кипения и плавления уступает лишь вольфраму) и стойким к коррозии, **Х**, несомненно, нашел бы широкое применение, если бы не его редкость, а значит и высокая стоимость. На данный момент основная часть металла идет на производство катализаторов риформинга нефти, а также на разнообразные сплавы.

При сжигании металла **Х** (*р-ция 1*), а также его сульфидов, присутствующих в природе, образуется летучий высший оксид **А**, который кристаллизуется в виде светло-желтых гигроскопичных кристаллов. При взаимодействии металла с избытком хлора (*р-ция 2*) образуются кристаллы вещества **С**, которое в газовой фазе состоит из двух связанных по ребру октаэдров, а вещество **А** – из двух связанных общей вершиной тетраэдров.

Соль **В**, образующаяся при добавлении гидроксида калия к концентрированному водному раствору **А** (*р-ция 3*), не обладает сильными окислительными свойствами, поэтому для получения **Х** в низких степенях окисления используют достаточно сильные восстановители. Так при

восстановлении **В** в растворе 8 – 13 М соляной кислоты йодидом калия (*р-ция 4*) или фосфорноватистой кислотой образуются желто-зеленые кристаллы **D**, которые также можно получить сплавлением **С** с хлоридом калия (*р-ция 5*).

Из соединения **D** может быть получен ряд цианидных комплексов металла. К желто-зеленому раствору **D** в воде добавляют избыток твердого цианида калия, при этом через несколько минут раствор приобретает серо-черную окраску (*р-ция 6*). Спустя 30 минут раствор выливают в этанол, при этом кристаллизуются серо-черные кристаллы **E**, их перекристаллизовывают из горячего метанола и высушивают. После анализа полученные кристаллы **E** растворяют в воде и добавляют раствор боргидрида калия (*р-ция 7*). Через 17 часов у раствора появляется заметная голубая окраска, а еще через 24 часа аналогично соединению **E** из раствора выделяют голубые кристаллы комплекса **F**.

Вещества **D**, **E** и **F** исследовали с использованием стандартной методики:

«Навеску соединения металла X массой 1.000 г растворяют в 50 мл воды, добавляют 10 мл 30%-ной перекиси водорода и 5 мл 5М раствора NaOH. Смесь нагревают для удаления избытка перекиси водорода, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Для дальнейшего анализа отбирают аликвоты объемом 10.00 мл.

Аликвоту раствора вносят в 50 мл 20%-ной серной кислоты, нагревают до 80°C и добавляют небольшой избыток нитрона, при этом почти количественно выпадает осадок 1, содержание азота в котором составляет 9,94%.

К другой аликвоте добавляют тетрафенилборат натрия, при этом выпадает осадок 2, содержание бора в котором составляет чуть выше 3%.»

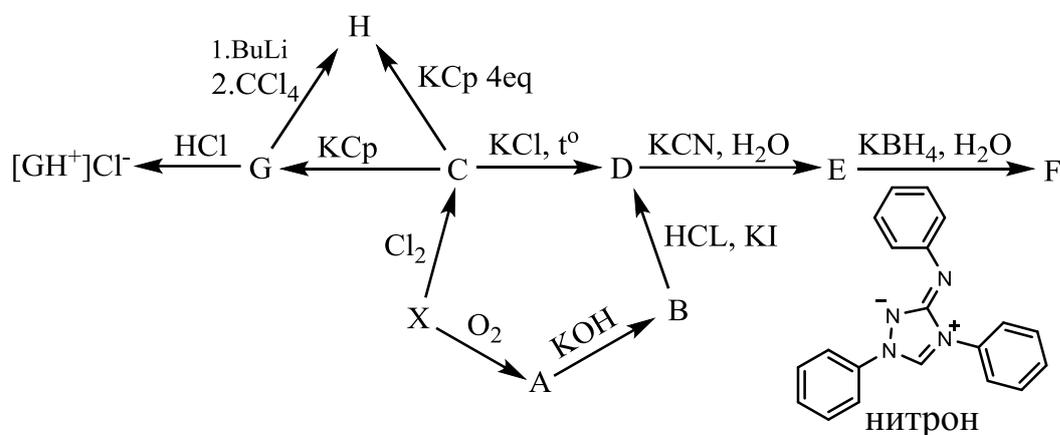
Массы осадков записаны в таблицу, приведенную ниже. В каждом случае проводилось несколько измерений:

	D	E	F
m(осадок 1), г	0.118; 0.117; 0.119	0.115; 0.116; 0.116	0.129; 0.129
m(осадок 2), г	0.149; 0.147; 0.146	0.291; 0.292; 0.289	0.240; 0.243; 0.241

Интересные вещества могут быть получены и из соединения **С**. Действием циклопентадиенила калия в тетрагидрофуране получается вещество **G**

(*p*-ция 8), в спектре ЯМР которого была впервые обнаружена связь переходного металла с водородом, для **G** выполняется правило 18 электронов. Если циклопентадиенил калия взят в количестве меньшем 4 эквивалентов, то основным продуктом будет вещество **H** (*p*-ция 9), которое также можно получить в две стадии из **G**: сначала действуют 1 эквивалентом бутиллития (*p*-ция 10), а затем – CCl_4 (*p*-ция 11).

G является достаточно сильным основанием (по силе сравнимо с аммиаком) – на примере этого соединения реакцией с соляной кислотой также впервые была показана способность атома переходного металла подвергаться протонированию.



Вопросы:

1. Определите металл **X**, состав соединений **A - H**, а также состав **осадков 1 и 2**.
2. Напишите уравнения реакций (*I - II*).
3. Изобразите строение **G** и $[\text{GH}^+]\text{Cl}^-$, а также все возможные изомеры **D**, **E** и **F**.
4. С чем связано название задачи?

Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)

*«Учение без размышления бесполезно,
но и размышление без учения опасно»*

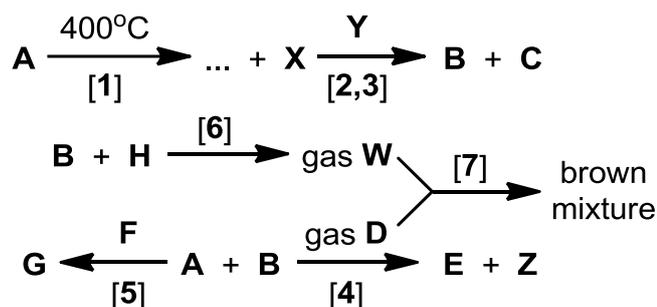
Комплексная соль **A** разлагается при нагревании до 400 °С с потерей массы 11.144 % (*p*-ция 1). Выделяющийся при этом газ **X** способен реагировать с недостатком твёрдого простого вещества **Y** с образованием бинарной жидкости **B** (*p*-ция 2), при этом масса продукта составляет 174.85 % от начальной массы **Y**. При нагревании **X** и с недостатком **Y** образуется газ **C** с плотностью по воздуху около 9 (*p*-ция 3), состоящего из элементов одной подгруппы.

При пропускании газа **D** через раствор соли **A** в жидкости **B**, образуется осадок металла **Z** (*р-ция 4*), газообразных продуктов при этом не выделяется. После вакуумной дистилляции среди твёрдых продуктов также обнаружено вещество **E**, имеющее общий катион с солью **A**.

Добавление к раствору **A** в **B** вещества **F**, приводит к образованию в растворе новой трёхэлементной комплексной соли **G**, которая состоит из изоэлектронных катионов и анионов, каждый из которых содержит 9 плоскостей симметрии и центр инверсии (*р-ция 5*), причем **A**, **B** и **F** вступают в реакцию в соотношении 1:1:1.

Молярная масса соли **H** отличается от **A** на 2 г/моль, при добавлении к ней жидкости **B** происходит выделение бесцветного газа **W** (*р-ция 6*), который при смешивании с **D** образует газовую смесь бурого цвета (*р-ция 7*).

Описанные выше превращения представлены ниже в виде схемы.



1. Расшифруйте неизвестные вещества **A – H** и **W – Z**, напишите уравнения реакций **1 – 7**. Во всех зашифрованных веществах содержится единственный металл.

2. Сравните устойчивость катионов, входящих в состав **A** и **H**.

Газы **I** и **J** можно получить из **D** и **X**, причём **J** – только из **I** в избытке **X** (*р-ция 8*). Газ **J** способен реагировать с раствором иодида натрия с образованием бурого раствора (*р-ция 9*), окраска которого исчезает при взаимодействии с раствором тиосульфата натрия (*р-ция 10*).

3. Изобразите структурные формулы газов **I** и **J**, напишите уравнения реакций **8 – 10**. Укажите применение реакции **10** в химической практике.

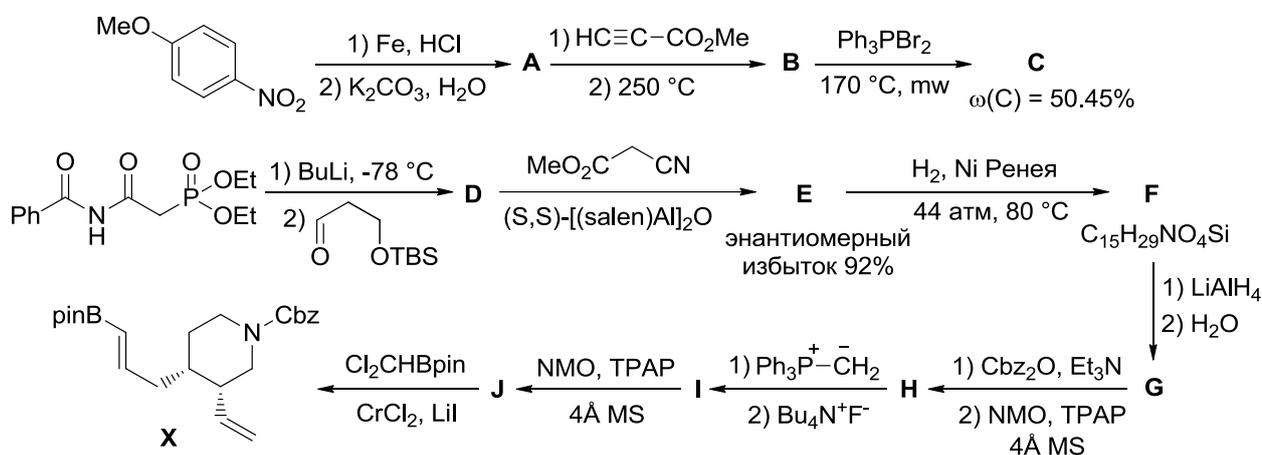
Органическая химия

Задача 1

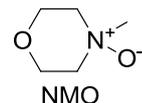
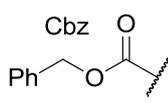
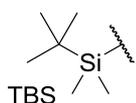
Такие разные алкалоиды

*Это мелочь, но и мелочи важны, если ты собираешься стать королем.
Стивен Кинг*

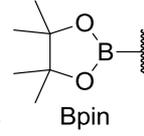
Выдающийся химик-органик Роберт Бернс Вудворд за 30 лет провел около 20 сложных синтезов природных соединений, которые до этого представлялись неосуществимыми. Целью одного из первых в серии проведенных им чрезвычайно сложных и элегантных синтезов был хинин (**Z**) – алкалоид коры хинного дерева с сильным горьким вкусом. Хинин обладает жаропонижающими и обезболивающими свойствами, антиаритмическим действием и до сих пор используется в лечении малярии. Хотя синтез и оказался успешным, он был слишком длинным и трудоемким, чтобы применять его в практических масштабах. Позднее, Э. Якобсену с сотрудниками удалось предложить значительно более простой энантиоселективный синтез хинина с применением эффективных каталитических реакций.

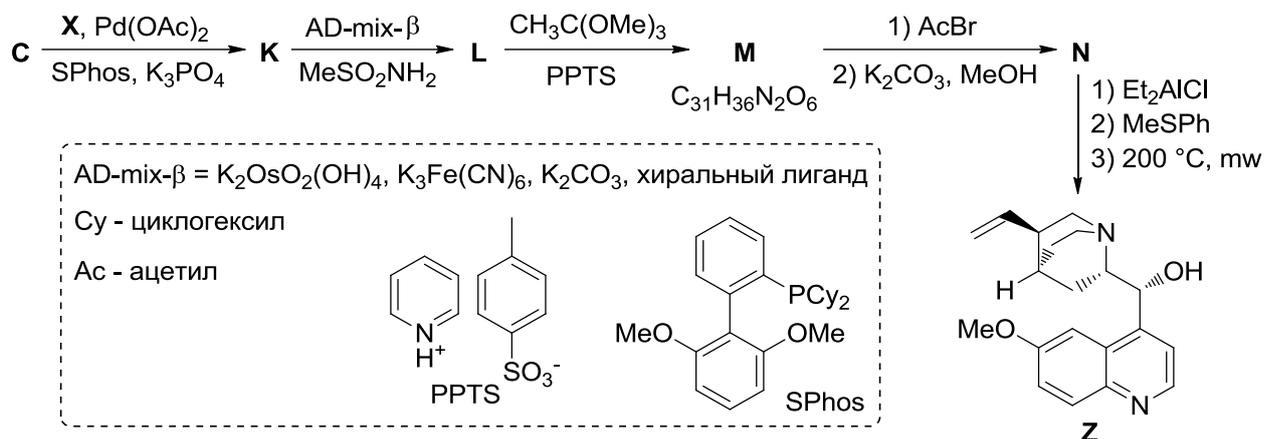


Me - метил
Et - этил
Pr - н-пропил
mw - микроволновое излучение
(S,S)-salen - хиральный лиганд
4Å MS - молекулярные сита с диаметром пор 4Å



$Pr_4N^+RuO_4^-$
TPAP





1. Расшифруйте представленную выше схему превращений, приведя структуры веществ **A–N** (указывать стереохимию не требуется). Дополнительно известно, что в масс-спектре **N** молекулярному иону (MH^+) соответствует пик с m/z (m – масса, z – заряд) 459.2285. Спектр ^1H ЯМР вещества **B** содержит следующие сигналы (δ , м.д.): 11.8 (1H), 7.84 (1H), 7.52 (1H), 7.48 (1H), 7.27 (1H), 6.00 (1H), 3.82 (3H).

Интересно, что по своей антиаритмической активности хинин значительно уступает своему стереоизомеру хинидину **Z'** и дает гораздо больше побочных эффектов. Поэтому из всех стереоизомеров хинина именно **Z'** в настоящее время используется в качестве антиаритмического средства.

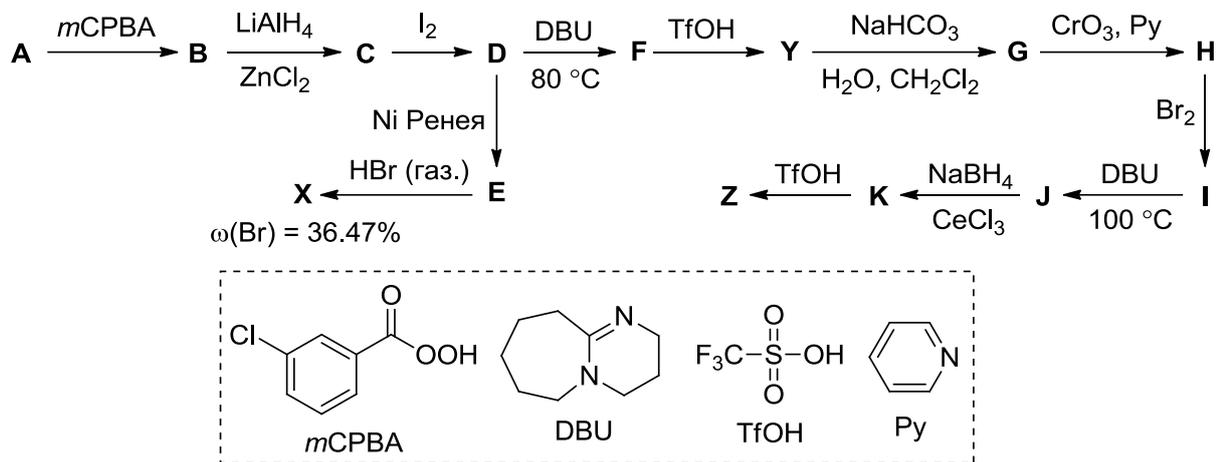
2. Сколько всего стереоизомеров имеет хинин? Определите конфигурацию хиральных центров в его молекуле по (*R,S*)-номенклатуре.

3. Приведите структурную формулу хинидина **Z'**, если известно, что для его получения можно использовать приведенную выше схему синтеза хинина **Z**, заменив реагент AD-mix- β на AD-mix- α . Эти реагенты отличаются тем, что в качестве входящего в них хирального лиганда используются разные энантиомеры.

Задача 2

Необычные соли

В 2008 году группа американских учёных из калифорнийского университета в Дэйвисе осуществила синтез органических солей **X**, **Y** и **Z**, имеющих необычное строение. В качестве исходного вещества был использован углеводород **A**, содержащий 89.94% углерода по массе и дающий всего 2 сигнала в спектре ЯМР ^{13}C . Схема данного синтеза приведена ниже.



1. Определите структуру соединений А–К и солей X, Y и Z, принимая во внимание, что:

- Массовая доля кислорода в веществе В составляет 11.75%, при этом его молярная масса не превышает 200 г/моль.
- Вещество D содержит в своей структуре пятичленный гетероцикл, атомы углерода которого не участвуют в образовании связи C–I.
- Катионы, входящие в состав солей X и Z, а также углеводород А (в наиболее устойчивой конформации) имеют ось симметрии третьего порядка.
- Соединение G даёт 5 сигналов в спектре ЯМР ^{13}C .
- В масс-спектре соединения I молекулярный ион проявляется в виде трёх пиков с соотношением интенсивностей 1:2:1, а в масс-спектре J – в виде одного пика при $m/z = 148$.

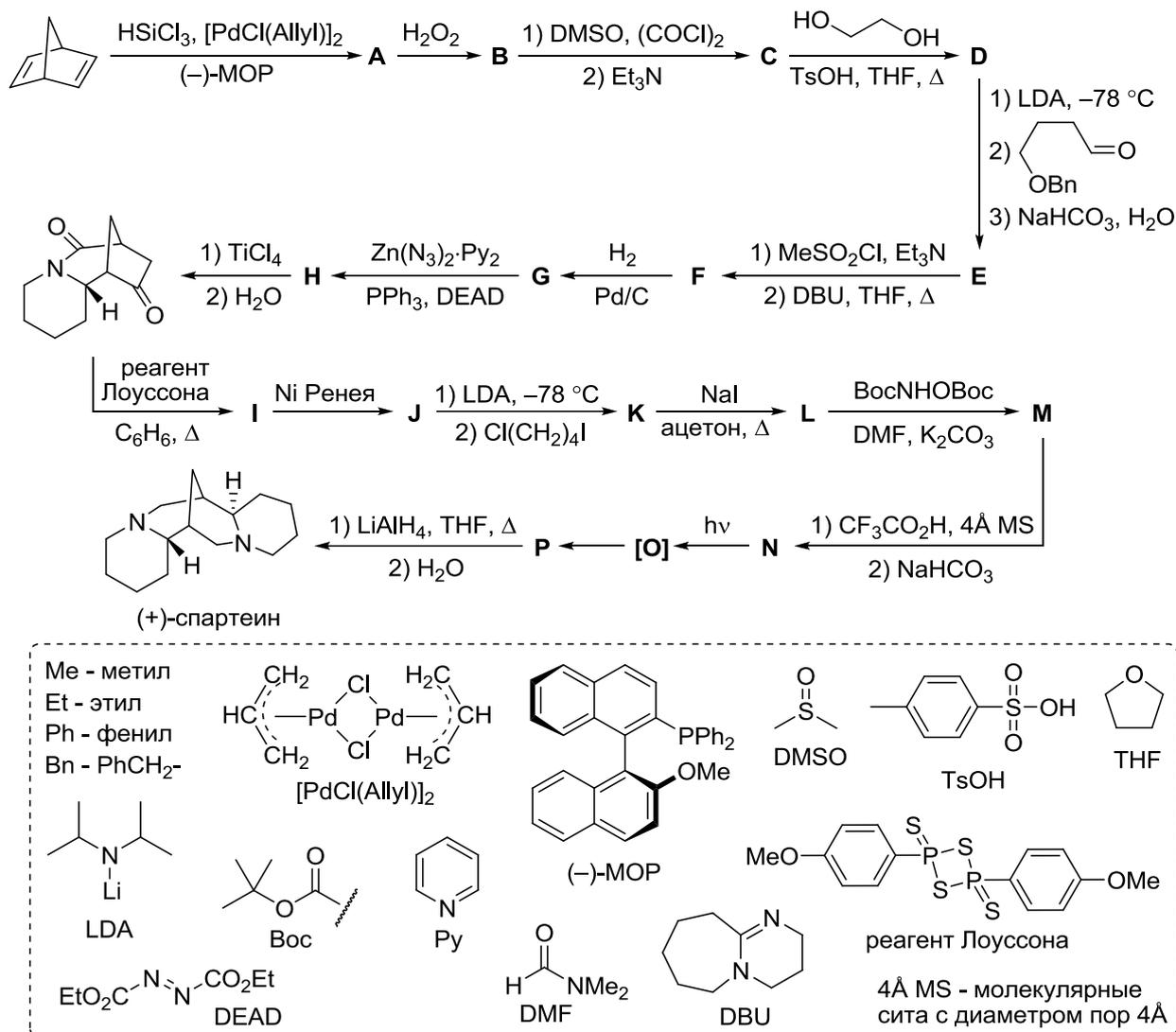
2. Существует более простая соль, относящаяся к тому же типу, что и вещества X, Y и Z. Данная соль даёт лишь один сигнал в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , а массовая доля углерода в ней равна 24.36%. Определите состав данной соли и укажите, с какой целью она используется в органическом синтезе.

Задача 3

Спартеин

Оптически активный алкалоид (–)-спартеин (другое название – пахикарпин) содержится в ряде растений, в частности, дерезе обыкновенной (*Spartium scopartum*) и софоре толстоплодной (*Sophora pachycarpa*). Данное вещество имеет некоторое значение в медицине и применяется в качестве лекарства против аритмии. Для исследования свойств (+)-спартеина, оптического антипода природного алкалоида, был осуществлён синтез данного

соединения согласно представленной ниже схеме. На первой стадии было проведено энантиоселективное Pd-катализируемое гидросилилирование обеих двойных связей норборнадиена.



1. Расшифруйте схему синтеза (+)-спартеина, указав структуры соединений А–Р, если известно, что:

- Вещество А имеет ось симметрии второго порядка.
- В масс-спектрах веществ I и N пики молекулярных ионов (MН⁺) наблюдаются при $m/z = 210$ и 249 , соответственно.
- В спектре ЯМР ¹³С вещества N присутствует сигнал при 158.6 м.д., а также набор сигналов от остальных атомов углерода в диапазоне химических сдвигов от 24.4 до 70.1 м.д.
- Соединение Р и интермедиат О, образующийся в ходе фотохимической перегруппировки, являются изомерами N. Также известно, что в структуре О содержится фрагмент трёхчленного гетероцикла.

2. Гидросилилирование норборнена, содержащего единственную двойную связь, приводит к образованию продукта с энантиомерным избытком $ee = 93\%$. Предполагая, что энантиоселективность гидросилилирования обеих связей $C=C$ норборнадиена совпадает с таковой для норборнена, вычислите, какой энантиомерный избыток наблюдается для продукта **A**. Учтите, что гидросилилирование обоих углеводородов протекает только с образованием продуктов с *экзо*-расположением силильной группы.

3. Сколько стереоизомеров существует у молекулы спартеина?

4. Биосинтез (–)-спартеина начинается с действия декарбоксилазы на одну из природных α -аминокислот и образования кадаверина ($C_5H_{14}N_2$). Напишите структурные формулы кадаверина и исходной аминокислоты.

Справочная информация:

Энантиомерный избыток рассчитывается по формуле

$$ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) \cdot 100 \%,$$

где $[R]$ и $[S]$ – концентрации двух энантиомеров.

Задача 4

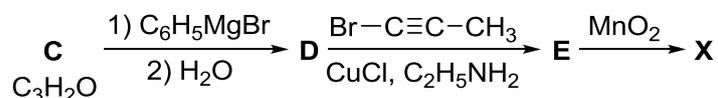
Nulla dies sine linea.

Плиний Старший

В 1869 году немецким химиком Карлом Глазером в ходе изучения реакции окислительной димеризации на воздухе медной соли **A** некоторого алкина (массовая доля углерода в котором равна 94.12%) было получено первое соединение **B** с полииновым структурным фрагментом.

1. Приведите структурные формулы веществ **A** и **B**, подтвердив ответ расчётом. Молярная масса **A** не превышает 200 г/моль.

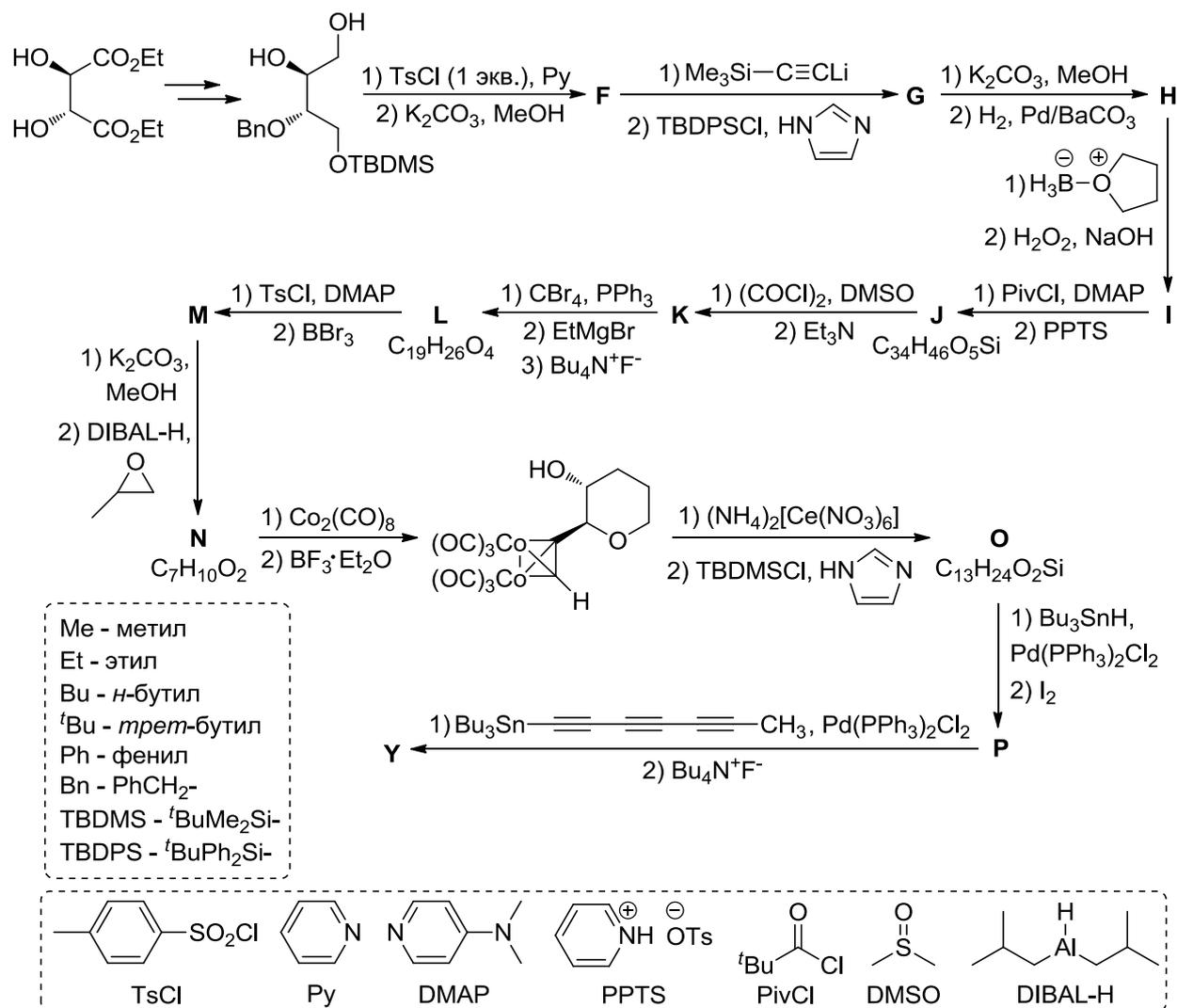
В настоящее время для получения молекул, содержащих полииновый фрагмент, применяют различные реакции. Среди них можно выделить реакцию Кадио-Ходкевича, катализируемую солями $Cu(I)$ в основной среде. В 1965 году эта реакция была использована для синтеза капиллина **X**, который можно выделить из эфирного масла некоторых видов полыни.



2. Приведите структурные формулы веществ **C–E** и **X**. Учтите, что в

спектре ЯМР ^1H вещества **C** присутствуют только два сигнала.

Полииновый фрагмент достаточно часто встречается в структуре природных соединений, представляющих большой интерес для химиков-синтетиков. Так, в 2001 году японскими учёными был осуществлён полный синтез ихтиотереола **Y**, ихтиотоксичного соединения, встречающегося в некоторых растениях рода *Ichthyothere*, произрастающих в Южной и Центральной Америке, из диэтилового эфира *L*-винной кислоты.



3. Расшифруйте схему синтеза ихтиотереола **Y**, приведя структурные формулы веществ **F–P** и **Y**. Учтите, что в спектре ЯМР ^1H соединения **H** присутствует только один сигнал в области около 0 м.д., а **N** является единственным зашифрованным соединением на схеме, не содержащим ни одного шестичленного цикла.

4. Объясните, с какой целью на стадии получения вещества **N** был добавлен пропиленоксид.

Химия и Жизнь

Задача 1

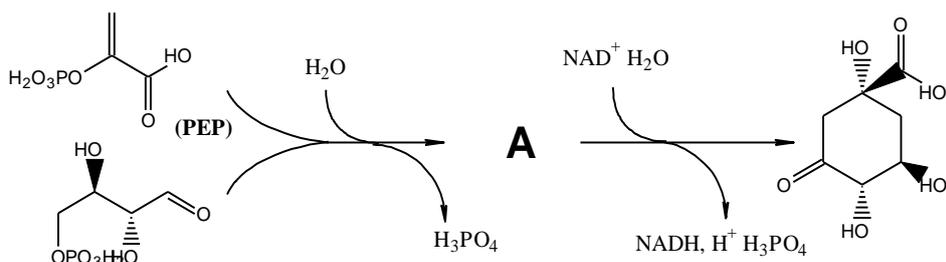
Убивая сальмонеллу

Антибиотики – одни из самых важных лекарственных препаратов при борьбе с бактериальными заболеваниями человека. Они делятся на множество классов в зависимости от характера действия. Представителем одного из классов таких веществ, обладающих антибактериальной активностью, является хлорамфеникол, который был впервые выделен и изучен в 1947 году из культурной жидкости актиномицета *Streptomyces venezuelae*. Хлорамфеникол является действующим веществом препарата «Левомицетин», применяемого при лечении брюшного тифа, паратифа, сальмонеллеза и других заболеваний бактериальной природы, возбудители которых устойчивы к пенициллину. Однако теперь используют это лекарство довольно редко, в связи с серьезным побочным действием на костный мозг, вызывающим апластическую анемию.

Хлорамфеникол является продуктом многостадийного превращения хоризмовой кислоты – важнейшего метаболита шикиматного пути, от которого начинается синтез разнообразных биологически важных молекул. Шикиматный путь – один из самых древних метаболических путей биосинтеза ароматических ядер, реализуемый прокариотическими клетками и клетками некоторых эукариот (грибы, растения, протисты).

1. Какие аминокислоты могут быть синтезированы через шикиматный путь? Перечислите их.

Шикиматный путь начинается с образования 3-дегидрохинной кислоты из фосфоенолпирувата (PEP) и D-эритрозо-4-фосфата, через промежуточный метаболит **A** по схеме:

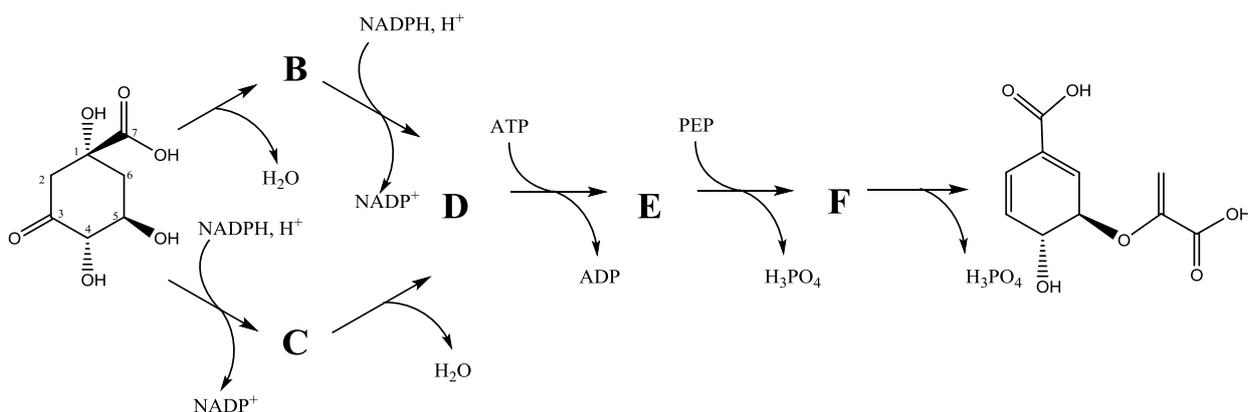


2. Приведите структурную формулу вещества **A** в линейной форме.

Активный центр фермента, осуществляющего вторую стадию шикиматного пути, имеет сродство к веществу **A** только в циклической пиранозной форме.

3. Приведите структурную формулу вещества **A** в циклической пиранозной форме в проекции Хеуорса.

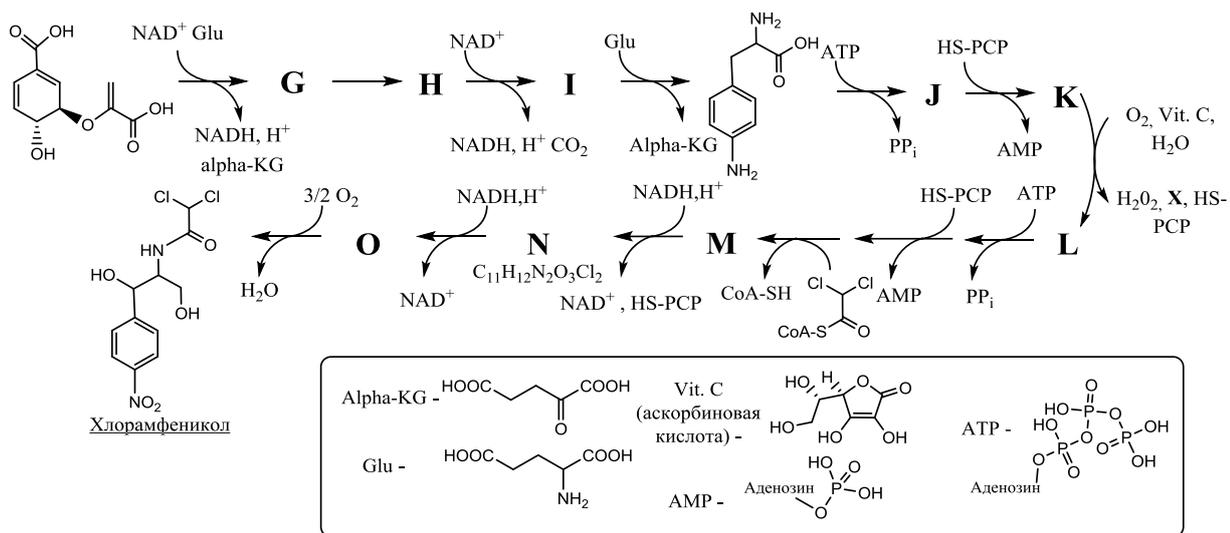
Последующие стадии, ведущие к хоризмовой кислоте, проходят по следующей схеме, где **D** – шикимовая кислота, в честь которой и назван весь метаболический путь:



Приведите структурные формулы веществ **B-F**, учитывая, что активный центр фермента таков, что фосфорилирование идет по третьему атому углерода.

Одной из ветвей шикиматного пути является синтез хлорамфеникола, схема которого приведена ниже, где

- NADPH и $NADP^+$ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата, соответственно;
- CoA-SH – кофермент А с –SH группой;
- PP_i – неорганический пирофосфат
- HS-PCP – пептидил-переносящий белок, отвечающий за перенос групп между доменами белков, связывая молекулу через тиоэфирную связь (энергия для связывания в большинстве случаев берется за счет активации карбоксильной группы с помощью AMP);
- механизм стадии превращения **G** → **H** аналогичен механизму перегруппировки Кляйзена;
- витамин С (аскорбиновая кислота) превращается в дегидроаскорбиновую кислоту – **X**.



Приведите структурные формулы веществ **G-O** (стереохимию не учитывать).

4. Приведите структурную формулу **X** - дегидроаскорбиновой кислоты.

Механизм действия хлорамфеникола основан на ингибировании работы пептидил-трансферазных центров рибосом путём связывания с 23S р-РНК в 50S субъединице рибосомы бактерии, что происходит за счет обратимого связывания вещества в щели, образованной гетероциклическими основаниями нуклеотидов U2504, A2451 и C2452. Эффективность хлорамфеникола объясняется высокой константой связывания с бактериальной рибосомой ($K=5 \cdot 10^5$) и жирорастворимостью, что позволяет свободно проходить сквозь мембрану.

Юный микробиолог работал с культурой палочковидной бактерии *Salmonella* (длина 5 мкм, ширина 0,5 мкм), для которой приготовил питательный раствор объемом 10 мл. Он отобрал одну единственную бактерию, чтобы узнать, насколько эффективны бактериостатические свойства хлорамфеникола.

5. Рассчитайте массу хлорамфеникола, которую необходимо взять, чтобы снизить эффективность биосинтеза белка в 5 раз, учитывая, что в среднем в бактериях присутствует порядка 20 000 рибосом, каждая рибосома содержит всего лишь один сайт связывания с хлорамфениколом. Форму бактерии можно считать цилиндрической, толщиной мембраны пренебречь. Считайте, что эффективность биосинтеза белка пропорциональна количеству сайтов трансляции рибосом.

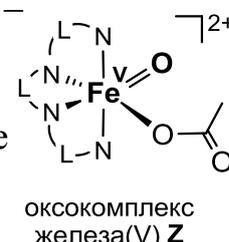
Задача 2

Вдохновение природой...

«Природа так обо всем позаботилась, что повсюду ты находишь, чему учиться.»
Леонардо да Винчи

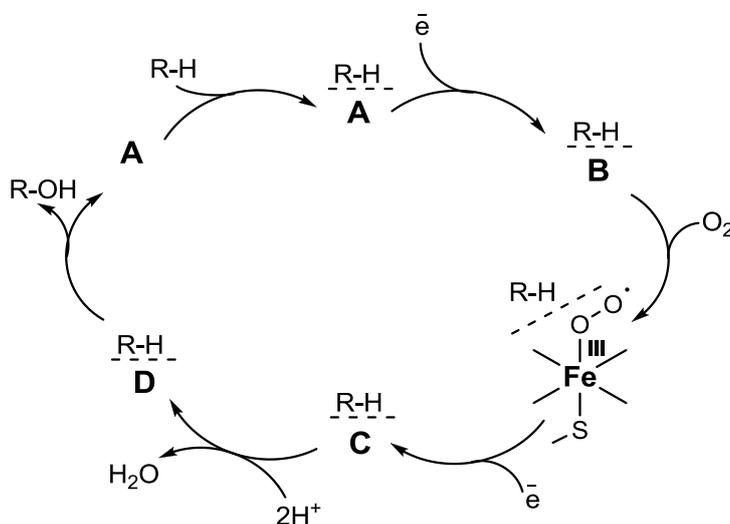
«Когда тебе плохо — прислушайся к природе. Тишина мира успокаивает лучше, чем миллионы ненужных слов.»
Конфуций

Разработка эффективных методов селективного окисления органических соединений представляет собой важную задачу химической и фармацевтической промышленности. В биологических системах подобные превращения в мягких условиях выполняют природные ферменты-оксигеназы. В активный центр многих из них входит комплекс железа, а роль активных частиц окисления выполняют высоковалентные оксокомплексы железа. В настоящее время наиболее подробно изучено биологическое окисление различных органических веществ под действием цитохрома P450 – гемовой монооксигеназы, которая присутствует во всех живых организмах, кроме анаэробных. Каталитический цикл окисления C–H связи этим ферментом приведен на схеме. В активный центр фермента входит гем – комплекс железа с плоским органическим лигандом (порфирином). Железо находится в центре и образует четыре координационные связи с порфирином, одну с аминокислотным остатком белка (цистеином), и еще одна связь образуется с внешним лигандом либо остается вакантной. Буквами на схеме

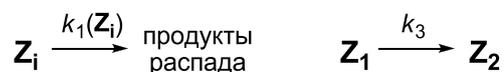


обозначены комплексы железа в разных степенях окисления и с различными внешними лигандами.

Вдохновившись высокой селективностью и эффективностью, присущей ферментативным системам, исследователи предложили



биомиметический подход, который заключается в моделировании каталитических свойств природных ферментов синтетическими металлокомплексами. В последние 20 лет достигнут значительный прогресс в исследовании негемовых каталитических систем на основе синтетических комплексов железа(III). В таких системах в 2015 году впервые при помощи метода ЭПР^{‡‡} была обнаружена нестабильная активная частица **Z**. Ее период полураспада при $-75\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 6.4 мин, а концентрация не превышает 1% от общего количества железа ($[\text{Fe}]_0 = 0.04\text{ M}$ в самом начале ЭПР эксперимента). Данная частица была сгенерирована следующим образом. Вначале к 0.02 M раствору исходного комплекса **X** (не дает сигналов в ЭПР спектре) в $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ добавили уксусную кислоту при комнатной температуре, в результате чего в спектре ЭПР наблюдался один интенсивный сигнал стабильного комплекса **Y**. Затем к полученному раствору добавляли пероксид водорода при температуре $-75\text{ }^\circ\text{C}$, что приводило к образованию оксокомплекса **Z**. Интересно, что при замене лиганда в комплексе **X** на родственной, в аналогичных условиях в ЭПР спектрах наблюдалась не одна частица **Z**, а два типа оксокомплексов железа(V) близкого строения – **Z**₁ и **Z**₂. В начальный момент времени сразу после смешения реагентов их концентрации были равны, а затем **Z**₁ очень быстро превращалась в **Z**₂. Кинетическая схема, описывающая взаимные превращения частиц, представлена ниже.



1. Установите схематичное строение соединений **A** – **D** и степень окисления железа в них. Дополнительно известно, что в соединениях **A** и **C** степень окисления железа одинаковая.

2. Схематично изобразите строение комплексных катионов **X** и **Y**. Считайте, что в процессе превращений комплекса нейтрально заряженный *N*-

^{‡‡} электронный парамагнитный резонанс – физическое явление, которое заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами.

донорный лиганд и координационное число для железа не претерпевают изменений, а соотношение молярных масс катионов **X**, **Y** и **Z** составляет 1.848 : 1 : 1.028.

3. Оцените константу распада $k_1(\mathbf{Z})$ частицы **Z** при $-75\text{ }^\circ\text{C}$. За какое время она распадется на 99% от начальной концентрации?

4. Экспериментально получено, что кинетическое уравнение зависимости $\mathbf{Z}_2(\mathbf{Z}_1, t)$ выглядит следующим образом: $\mathbf{Z}_2 = \text{const} \cdot \mathbf{Z}_1(1 - 0.6 \cdot \exp(-10^{-3}t(\text{c})))$. Определите константы скорости $k_1(\mathbf{Z}_2)$ и k_3 .

Чтобы сделать вывод о роли частиц в процессах окисления аренов, было проведено два типа экспериментов. В первом из них к предварительно сгенерированному оксокомплексу железа(V) при $-75\text{ }^\circ\text{C}$ добавляли арен **S**, после чего фиксировали убыль сигнала нестабильной частицы в ЭПР спектре.

Измеренные таким образом наблюдаемые константы убыли концентрации активных частиц k_{eff} приведены в таблице. Для частицы \mathbf{Z}_1 не удалось получить данные по реакционной способности в силу ее быстрого превращения в \mathbf{Z}_2 .

$\mathbf{Z}_1 + \mathbf{S} \xrightarrow{k_2(\mathbf{Z}_1, \mathbf{S})} \text{продукты}$				
[S]/[Fe] ₀		1	5	10
$k_{\text{eff}}(\mathbf{Z}, \mathbf{S}) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	S = ацетофенон	1.5	6.1	12
	S = бензол	40	190	400
	S = хлорбензол	24	120	230
[S]/[Fe] ₀		30	50	70
$k_{\text{eff}}(\mathbf{Z}_2, \mathbf{S}) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	S = бензол	12	20	30

Второй эксперимент проводился в условиях избытка добавленной уксусной кислоты при $-75\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно данным спектроскопии ЭПР, в этом случае концентрация **Z** не менялась в течение первых 10 минут и составляла $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Добавление в систему большого избытка бензола сразу после генерации частицы приводило к мгновенному исчезновению сигналов **Z** и появлению сигналов соединений железа(III). С другой стороны, методом газовой хроматографии было установлено, что в данном эксперименте фенол являлся единственным продуктом окисления и его концентрация составляла $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

5. Расположите частицы **Z**, \mathbf{Z}_1 и \mathbf{Z}_2 в ряд по возрастанию реакционной способности по отношению к субстрату. Расположите субстраты в ряд по

увеличению реакционной способности по отношению к частице **Z**. Ответ подтвердите расчетом бимолекулярных констант $k_2(\mathbf{Z}_i, \mathbf{S})$.

6. Оцените концентрацию фенола, ожидаемую из ЭПР эксперимента. Сделайте вывод о роли частицы **Z** в окислении аренов. Как Вы считаете, какой тип механизма характерен для окисления аренов частицей **Z**?

Справочная информация:

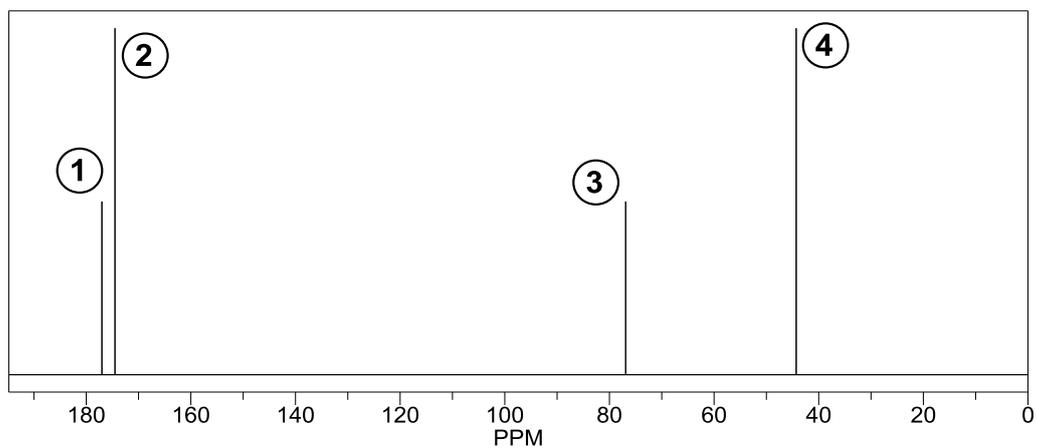
Для кинетической схемы с последовательным $\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C}$ протеканием реакций концентрации **A** и **B** зависят от времени t следующим образом: $\mathbf{A} = C_0(\mathbf{A})e^{-k_1t}$ и $\mathbf{B} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_0(\mathbf{A})e^{-k_1t} + ae^{-k_2t}$, где a – некоторая константа.

Задача 3

Важный метаболит

Карбоновая кислота $\text{H}_3\mathbf{A}$, содержащая 37.51% углерода по массе, является одним из важнейших метаболитов в живых организмах. Она и её соли могут выполнять самые разные функции - от участия в процессе катаболизма до лечения подагры и почечнокаменной болезни. Впервые её обнаружил К. Шееле в 1784 году.

Ниже приведен ^{13}C ЯМР-спектр кислоты $\text{H}_3\mathbf{A}$. Отношение интенсивностей сигналов **1** – **4** равно 1 : 2 : 1 : 2.



1. Определите структурную формулу кислоты $\text{H}_3\mathbf{A}$, ответ обоснуйте.
2. В структурной формуле кислоты $\text{H}_3\mathbf{A}$ около каждого атома углерода

укажите номер сигнала в спектре, который соответствует этому атому.

Для поддержания гомеостаза наш организм вынужден использовать буферные системы, контролирующие уровень pH в жидких средах, таких как кровь (pH = 7.40) и моча (pH = 6.30). Таким образом, при приеме внутрь препаратов, содержащих кислоту H_3A и её соли, необходимо контролировать определенный уровень кислотности, чтобы избежать нежелательных последствий при их использовании.

3. Рассчитайте константы кислотности этой кислоты, если известно, что:

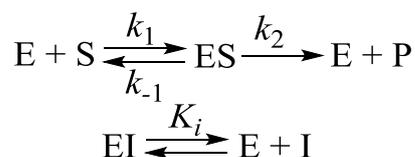
1. $[H_3A] = [H_2A^-]$ при pH = 3.09;
2. $[H_3A] = [HA^{2-}]$ при pH = 3.92;
3. $[H_3A] = [A^{3-}]$ при pH = 4.41.

4. Рассчитайте массу смеси натриевых солей Na_3A и Na_2HA , которую можно использовать для приготовления раствора с pH, равным а) 6.30, б) 7.40, если для приготовления смеси использовать 8.31 г моногидрата $H_3A \cdot H_2O$.

В живых организмах кислота H_3A преимущественно присутствует в митохондриях клеток и образуется из щавелевоуксусной кислоты. Следующими метаболитами цикла, в котором участвует кислота, являются соединения **C** и **I**, причем из **I** образуется (2*R*, 3*S*)-изомер **C**.

5. Изобразите структурные формулы соединений **C** и **I**, если известно, что **C** является изомером H_3A , а молярная масса **I** примерно в 1.1 раз меньше молярной массы H_3A .

Трифторацетат-ион является сильным ядом для живых организмов, так как он превращается в вещество, которое является конкурентным ингибитором по отношению к ферменту, катализирующему превращение H_3A в **C**, занимая его активный центр. Влияние ингибитора на протекание реакции можно описать следующей кинетической схемой:



Здесь E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс,

I - ингибитор, находящийся в равновесии с ферментом и продуктом его присоединения EI, K_i – константа ингибирования, а величина $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ называется константой Михаэлиса. К фермент-субстратному комплексу ES применимо квазистационарное приближение, а к EI – квазиравновесное.

6. Кинетику ферментативных реакций принято представлять в виде следующего выражения для скорости реакции:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{A \cdot [S]}{B + [S]}$$

Выразите скорость реакции r в присутствии ингибитора и коэффициенты A и B через $[I]$, $[S]$, общую концентрацию фермента $[E]_0$, константу Михаэлиса K_M , константу ингибирования K_i , константу скорости k_2 .

7. Рассчитайте, во сколько раз медленнее концентрация субстрата S уменьшится в три раза при $[I] = 2.2 \cdot 10^{-4}$ М, чем в отсутствие ингибитора. Известно, что $K_i = 2.9 \cdot 10^{-4}$ М, начальная концентрация субстрата $[S]_0 = 3.0 \cdot 10^{-3}$ М, $K_M = 6.2 \cdot 10^{-4}$ М, а зависимость концентрации субстрата от времени выражается формулой $A \cdot t = B \cdot \ln \frac{[S]_0}{[S]} + [S]_0 - [S]$. Коэффициенты A и B те же, что и в п.6.

Физическая химия

Задача 1

Геотермометры и геобарометры

Для определения температуры, при которой происходило образование горных пород, используют геотермометры, а для определения давления – геобарометры. Этими словами называют не какие-то особые приборы, а химические процессы превращения одних соединений в другие, равновесие которых чувствительно к температуре либо давлению.

Принцип определения температуры и давления основан на использовании уравнений, связывающих изменение энергии Гиббса в ходе превращения с константой равновесия:

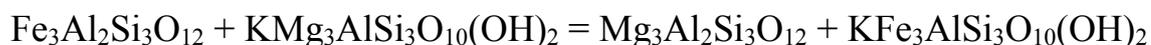
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

и зависимостей этого изменения от температуры T и давления p , которые для твердофазных процессов имеют вид:

$$\Delta G^\circ(p, T) = \Delta G^\circ(p_0, T_0) + (p - p_0)\Delta V^\circ - (T - T_0)\Delta S^\circ$$

Как правило, данные о стандартных энергиях Гиббса в справочных таблицах приводят для $p_0 = 1$ бар и $T_0 = 298$ К.

В качестве геотермометра можно использовать равновесие обмена ионами магния и железа между гранатом $(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, и биотитом $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$:



В выражение для константы этого твердофазного равновесия входят мольные доли катионов магния и железа в каждом из минералов (от общего количества всех катионов в минерале).

Образец граната содержит 30,12 % FeO и 2,23 % MgO по массе, а образец находившегося в равновесии с ним биотита – 23,54 % FeO и 7,98 % MgO по массе.

Данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях компонентов минералов при температуре 298 К и давлении 1 бар приведены в таблице.

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-5267	340
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-6210	334
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-6287	266
$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5142	421

1. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в вышеприведенном процессе при стандартных условиях (p_0 , T_0). Запишите уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса.

2. Определите константу равновесия обменного процесса. При какой температуре сформировался образец?

В Мексике в одной из горных пород было обнаружено сразу три кристаллические модификации силиката алюминия Al_2SiO_5 – андалузит, силлиманит и кианит, которые во время своего образования находились в равновесии. Это дало уникальную возможность точно определить и температуру, и давление при их образовании, а также проверить точность работы других геотермометров и геобарометров. Данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях кристаллических модификаций при температуре 298 К и давлении 1 бар, а также их плотности приведены в таблице.

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
Андалузит	-2590	91,4	3,14
Силлиманит	-2586	95,8	3,24
Кианит	-2594	82,3	3,67

3. Выведите формулу для зависимости температуры перехода андалузита в силлиманит от давления. Сделайте то же самое для перехода андалузита в кианит.

4. Определите температуру и давление, при которой возможно сосуществование всех трех кристаллических модификаций.

Задача 2

Геохронометры

Для установления возраста горных пород используют геохронометры. Этим словом называют не какой-то особый прибор, а два или несколько изотопов тех или иных элементов, способных к радиоактивному распаду или являющихся его продуктами. Величины концентраций этих изотопов в породах изменяются со временем.

Множество минералов и горных пород содержат в тех или иных количествах калий, что позволяет использовать для их датировки калий-аргоновый геохронометр. Его действие основано на радиоактивности калия-40 с периодом полураспада $1,248 \cdot 10^9$ лет. При его распаде 10,72 % распавшихся атомов превращается в аргон, а оставшаяся часть в кальций. Доля атомов калия-40 в природном калии в настоящее время составляет 0,0117 %. Образующийся при распаде аргон удерживается в кристаллической решетке минералов.

1. Запишите уравнения радиоактивных превращений калия-40.
2. Выведите формулу, связывающую возраст породы T и отношение R числа атомов аргона к числу атомов всех изотопов калия в породе.

Формирование Западно-Сибирской платформы сопровождалось очень высокой вулканической активностью. В 1950-е годы для датировки сибирского вулканизма возраст базальтовых отложений был определен калий-аргоновым методом. Аргон, выделившийся при плавлении 20,00 г пробы в вакуумированном сосуде, был отделен от продуктов частичного разложения породы. При 25 °С его давление внутри ампулы объемом 2,20 мл составило 0,023 мм. рт. ст. Методом пламенной фотометрии было установлено, что проба содержит 1,93 % K_2O по массе.

3. К какому выводу о возрасте базальтов пришли ученые?

Полученный в этом эксперименте результат оказался неверен, что связано с частичной потерей летучего аргона породой с течением времени. Более

совершенным является уран-свинцовый геохронометр. Свинец является конечным стабильным продуктом распада урана. Определение соотношений числа атомов различных изотопов урана и свинца ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$) возможно с помощью метода масс-спектрометрии. Периоды полураспада ^{238}U (99,27 % атомов современного природного урана) и ^{235}U (0,72 % атомов) составляют $4,468 \cdot 10^9$ лет и $0,704 \cdot 10^9$ лет соответственно.

4. Для датировок уран-свинцовым методом обычно используют распространенный минерал циркон ZrSiO_4 , содержащий примесь урана. Почему нельзя использовать любые урансодержащие породы, в отличие от калий-аргонового метода, для которого пригодны любые минералы калия?

5. Почему содержание в породе промежуточных продуктов распада урана пренебрежимо мало?

В более поздних исследованиях сибирских цирконов было определено среднее отношение количеств атомов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, равное 0,03922.

6. Какому возрасту платформы оно соответствует?

Возраст цирконов можно также определять по отношению содержаний изотопов $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. При датировке самого массового за всю истории Земли пермско-триасового вымирания живых существ это отношение было определено для образцов, найденных в Китае на границе отложений двух периодов. Оно оказалось равным в среднем 0,0512.

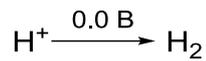
7. Выведите формулу, связывающую возраст породы и отношение $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Вычислите по приведенным данным, когда произошло вымирание.

Примечание. Радиоактивный распад описывается уравнением кинетики реакций первого порядка: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}$, где k – константа скорости, t – время с начала наблюдений за процессом, N_0 и N – начальное и текущее количество атомов распадающегося изотопа.

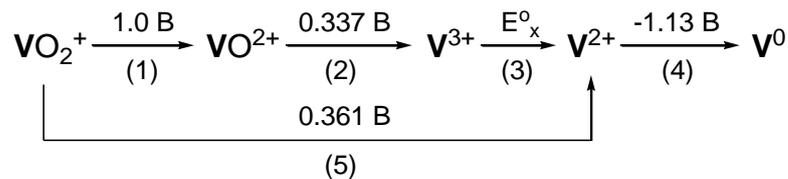
Задача 3

Диаграммы Латимера

Для описания окислительно-восстановительных свойств элементов в различных степенях окисления используют стандартные электродные потенциалы, удобной формой представления которых являются диаграммы Латимера. Пример такой диаграммы при $pH = 0$:



Эта запись означает, что для полуреакции $H^+ + e \rightarrow 0.5H_2$ стандартный электродный потенциал пары H^+/H_2 равен $E^\circ = 0.0 \text{ В}$. На диаграмме учтены те формы, в которых элемент в соответствующей степени окисления присутствует в водном растворе при указанном значении pH . В данной задаче Вам предлагается описать окислительно-восстановительные свойства ванадия и его различных форм, используя диаграмму Латимера (при $pH = 0$):



1. Запишите уравнения полуреакций восстановления (1) – (5), указанные в схеме. Используя диаграмму, определите, будет ли форма VO^{2+} устойчива по отношению к процессу диспропорционирования. Ответ подтвердите расчётом стандартной энергии Гиббса соответствующего процесса.

2. Рассчитайте недостающее значение стандартного потенциала E°_x . Возможно ли получить водный раствор V^{2+} в инертной атмосфере при $pH = 0$? Ответ подтвердите расчётом.

Один из методов получения V^{3+} в растворе – восстановление водородом V в высших степенях окисления, например, по реакции:



3. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 298 К и равновесный выход реакции, если через раствор до состояния равновесия пропускают водород при давлении 1.0 бар, а pH в растворе с помощью

буферных систем поддерживается равным 4.15.

4. При каком максимальном рН можно количественно восстановить VO^{2+} до V^{3+} при 298 К водородом под давлением 1 бар? Считайте, что количественным можно считать восстановление более, чем 99.5 % VO^{2+} .

5. Разность потенциалов E° этой реакции зависит от температуры линейно с угловым коэффициентом $-1.75 \cdot 10^{-3}$ В/К. Определите энтальпию реакции и мольную энтропию ионов VO^{2+} в растворе при 298 К, если известны стандартные энтропии:

	H_2 (г.)	H_2O (ж.)	V^{3+} (раств.)	H^+ (раств.)
S° , Дж/(моль·К)	130.7	70.0	-307.0	0

Справочная информация:

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$, где ΔG° – стандартная энергия Гиббса, E° – стандартный электродный потенциал, n – количество электронов, которое переносится от восстановителя к окислителю в реакции, $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея.

Задания экспериментального тура

Девятый класс

На полке в лаборатории находятся 9 веществ, в том числе 5 хлоридов (MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , ZnCl_2 , NaCl) и 5 солей натрия (NaCl , Na_2S , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$). В пяти пронумерованных пробирках перед Вами – растворы некоторых из них.

Задания:

1. Запишите уравнения реакций всех 9 веществ с NaOH и HCl , отмечая сопровождающие их характерные аналитические эффекты (выделение газа, выпадение/растворение осадка и т.д.) (8 уравнений).
2. Имея в распоряжении только два реактива – NaOH и HCl , идентифицируйте вещества в пробирках. При выполнении работы можно также использовать в качестве реактивов и сами растворы идентифицируемых веществ.
3. Запишите уравнения осуществленных Вами в ходе выполнения эксперимента реакций, не указанных в пункте 1.
4. Как с помощью одного из двух предложенных в п.2 реактивов распознать все вещества, оставшиеся в перечне и не вошедшие в Ваш набор растворов? Опишите наблюдаемые аналитические эффекты.

Реактивы: 1М NaOH , 1М HCl .

Оборудование: штатив с пробирками, пипетка для отбора проб, стакан с дистиллированной водой для промывания пипетки.

Десятый класс

Глаз – это тоже аналитический инструмент...

Часть 1

Химику Колбочкину необходимо провести анализ воды на содержание Fe(III) на уровне <5 мг/л (то есть $<0,00009$ М). Определение столь малых содержаний можно было бы легко провести, имея такой аналитический прибор, как спектрофотометр. Однако в распоряжении Колбочкина такого прибора не оказалось. Но химик не унывает: «Глаз – это тоже аналитический инструмент!» – говорит Колбочкин и смело принимается за эксперимент... вместе с Вами.

Но прежде, чтобы подтвердить свою готовность к выполнению эксперимента, выполните следующие задания:

1. В пробирку внесли 1 мл раствора Fe(III) с массовой концентрацией 10 мг/л и довели объем раствора до 10 мл. Чему равна массовая концентрация Fe(III) в полученном растворе?
2. В пробирку внесли 5 мл раствора Fe(III) с массовой концентрацией 1 мг/л и 2 мл раствора Fe(III) с концентрацией 2 мг/л. Чему равна массовая концентрация Fe(III) в полученном растворе?
3. Запишите в сокращенном ионном виде уравнение реакции образования роданидного комплекса Fe(III). Координационное число Fe(III) в комплексе равно 6. Какова окраска этого комплекса?
4. Константа устойчивости роданидного комплекса Fe(III), $\beta_6 = 10^{24}$. Найдите молярную концентрацию ионов Fe^{3+} в 1%-ном растворе KSCN при общем содержании Fe(III) 0,56 мг/л. Плотность раствора примите равной 1000 г/л.
5. Если к раствору роданидного комплекса Fe(III) добавить растворимый фторид, то окраска раствора исчезнет. Объясните этот эффект. Ответ подтвердите уравнением соответствующей реакции в сокращенном ионном виде.

Часть 2

Реактивы: стандартный раствор Fe(III) (10,0 мг/л), KSCN (или NH₄SCN) (10%-ный раствор), HNO₃ (1 М).

Оборудование: склянка с анализируемым раствором Fe(III), пронумерованные градуированные пробирки с пробками – 6 шт., штатив для пробирок, градуированная пипетка на 5 мл – 3 шт., резиновая груша или пипетатор, глазная пипетка с резиновым наконечником, капельница и промывалка с дистиллированной водой, белый лист бумаги.

Методика определения

В 4 пронумерованные градуированные пробирки внесите пипеткой последовательно 0,0; 1,0; 2,0 и 4,0 мл стандартного раствора Fe(III), а в 5-ую – 5,0 мл анализируемого раствора с неизвестным содержанием Fe(III). Добавьте с помощью чистой пипетки в каждую пробирку по 1 мл раствора KSCN (или NH₄SCN) и с помощью другой чистой пипетки – по 1 мл раствора HNO₃. Доведите все пробирки водой до 10 мл (для более точного доведения до метки используйте капельницу), закройте пробками и тщательно перемешайте, переворачивая пробирки. Возьмите белый экран (лист бумаги) и поместите за пробирки с окрашенными растворами. Расположите пробирки так, чтобы четко видеть разницу в интенсивности окраски растворов. Вы приготовили шкалу эталонов окраски с известной концентрацией Fe(III).

Возьмите 5-ю пробирку (с неизвестным содержанием Fe(III)) и сравните со шкалой эталонов. Определите «положение», которое она должна занять на шкале. Теперь, определив ближайшие к ней эталоны (слева и справа), Вы можете грубо оценить содержание Fe(III) в 5-ой пробирке. Попробуем далее оценить его более точно.

Для этого в чистую 6-ю пробирку отлейте ~ 5 мл того эталонного раствора, интенсивность окраски которого, на Ваш взгляд, наиболее близка к интенсивности окраски анализируемого раствора. По шкале пробирки отметьте и запишите точный объем внесенного раствора. С помощью глазной пипетки добавляйте в 6-ю пробирку небольшими порциями другой ближайший

эталонный раствор из двух, выбранных Вами на предыдущем этапе, каждый раз перемешивая содержимое и сравнивая окраску с окраской раствора в 5-ой пробирке, до тех пор, пока они не сравняются. Для большей четкости выньте сравниваемые пробирки из штатива и держите перед листом бумаги так, чтобы хорошо видеть цвет растворов. По шкале пробирки отметьте и запишите конечный объем смеси в 6-ой пробирке. Рассчитайте объем добавленного раствора. Для уточнения результата эксперимент повторите.

Расчет содержания Fe(III)

Для начала рассчитайте содержание Fe(III) в эталонных растворах по формуле: $c_{эм,i} = \frac{c_{см} \cdot V_{см,i}}{V_{кон}}$, где $c_{см}$ – концентрация стандартного раствора Fe(III), 10,0 мг/л; $V_{см,i}$ – объем стандартного раствора, внесенный в i -ю пробирку, мл; $V_{кон}$ – конечный объем раствора после добавления всех реагентов и разбавления, 10 мл.

Содержание Fe(III) в 5-ой пробирке можно рассчитать по следующей формуле: $c_5 = \frac{c_{эм,n} \cdot V_{эм,n} + c_{эм,n+1} \cdot V_{эм,n+1}}{V_{эм,n} + V_{эм,n+1}}$, где $c_{эм,n}$ и $c_{эм,n+1}$ – содержания Fe(III) в двух эталонных растворах, наиболее близких по окраске к раствору в 5-ой пробирке, мг/л; $V_{эм,n}$ и $V_{эм,n+1}$ – их объемы, внесенные в 6-ю пробирку, мл.

Наконец, рассчитаем содержание Fe(III) в анализируемом растворе: $c_{ан} = \frac{c_5 \cdot V_{кон,5}}{V_{ан,5}}$, где c_5 – концентрация Fe(III) в 5-ой пробирке, мг/л; $V_{кон,5}$ – конечный объем раствора в 5-ой пробирке после добавления всех реагентов и разбавления, 10 мл; $V_{ан,5}$ – объем анализируемого раствора, внесенный в 5-ю пробирку, 5,0 мл.

Одиннадцатый класс

Регламент проведения задачи включает два этапа

Участникам выдается задание 1 и задание 2, с теоретическими вопросами и чистые листы бумаги. Участникам необходимо напомнить подписать эти листы (ФИО, порядковый номер). На решение этой части отводится 45 мин, после чего работы собирают для проверки и выдают участникам задачу 3 с методикой эксперимента. После чего участники приступают к выполнению эксперимента.

Задание 1

Предложите методику определения массы никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновая кислота, $M = 123.1$ г/моль) и глюкозы ($M = 180.2$ г/моль) в пробе массой 1-2 г, выбрав из предложенных реактивов и оборудования то, что необходимо. Приведите уравнения реакций.

Реактивы: стандартные 0.01 М, 0.10 М, 0.25 М растворы NaOH; стандартный 0.050 М раствор I_2 ; стандартный 0.050 М раствор $Na_2S_2O_3$; 1 М раствор HCl; 10% раствор Na_2SO_4 ; бромкрезоловый синий; 0.2% раствор крахмала; фенолфталеин.

Оборудование: мерная колба на 100 мл с пробкой, пипетки на 10 мл, конические колбы, бюретки (25 мл), воронки, цилиндры мерные (25 мл), штатив с зажимом для закрепления бюретки, груша, промывалка с дистиллированной водой.

Задание 2

Ответьте на следующие вопросы:

1. Объясните, почему проводить титрование раствором тиосульфата натрия в сильноокислой и в щелочной среде нерационально, приведите уравнения реакций.

2. Почему при титровании иода раствором тиосульфата натрия крахмал необходимо прибавлять в конце титрования?

3. Иод плохо растворим в воде. Какое неорганическое вещество и в каком

минимальном соотношении необходимо добавить для увеличения его растворимости? В какой форме преимущественно присутствует иод в полученном растворе? Приведите уравнение реакции.

Задание 3

Определите массы никотиновой кислоты (пиридин-3-карбоновая кислота) и глюкозы в выданной навеске с точностью до третьего знака, используя предложенные реактивы и оборудование.

Методика определения никотиновой кислоты

Выданную навеску в мерной колбе на 100 мл растворяют в небольшом объеме воды, перемешивают и доводят раствор в колбе до метки. Закрывают колбу пробкой и тщательно перемешивают. Аликвоту раствора помещают в коническую колбу, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют стандартным раствором гидроксида натрия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 20 с. Титрование повторяют до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Эти результаты усредняют и используют средний объем для расчета содержания никотиновой кислоты.

Реактивы: 0,10 М стандартный раствор NaOH; фенолфталеин;

Оборудование: мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 10 мл; конические колбы; бюретка; воронка; штатив с зажимом для закрепления бюретки; груша; промывалка с дистиллированной водой.

Методика определения глюкозы

В коническую колбу для титрования отбирают аликвоту анализируемого раствора объемом 10,00 мл, добавляют 10,00 мл 0,050 М раствора иода в иодиде калия, и при постоянном перемешивании 10 мл 0,25 М раствора гидроксида натрия. Раствор должен обесцветиться, допустима бледно-желтая окраска. Буро-коричневая окраска раствора указывает на то, что реакция диспропорционирования иода прошла не полностью, в этом случае необходимо добавить в раствор еще несколько миллилитров раствора щелочи. Закрывают

колбу пробкой и оставляют стоять в течение 3–10 мин в темном месте.

Затем содержимое колбы подкисляют 10-15 мл 1 М раствора соляной кислоты, до появления буро-коричневой окраски, выделившийся иод титруют стандартным 0,05 М раствором тиосульфата натрия. Когда раствор станет соломенно-желтым, добавляют 1–2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора. Для проведения холостого опыта в коническую колбу с помощью пипетки приливают 10 мл 0,050 М раствора иода, добавляют раствор щелочи и ведут дальнейшее титрование в тех же условиях, как и при основном определении. Оба титрования повторяют до достижения 3 результатов, отличающихся не более чем на 0,1 мл. Эти результаты усредняют и используют средний объем для расчета содержания глюкозы.

Реактивы: стандартный 0,050 М раствор I_2 ; стандартный 0,050 М раствор $Na_2S_2O_3$; 1 М р-р HCl , 0,25 М р-р $NaOH$; 0,2% раствор крахмала, промывалка с дистиллированной водой.

Оборудование: мерная колба вместимостью 100 мл; пипетка вместимостью 10 мл; конические колбы с пробками; бюретка; воронка; цилиндры мерные (25 мл); штатив с зажимом для закрепления бюретки; груша.

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺¹	6	0.77
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Cu ⁺³	6(HC)	0.54
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	6	0.912
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	6	0.89
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	4	1.75	Er ⁺³	8	1.004
Au ⁺¹	6	1.37	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺²	6(HC)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	8	1.42	Co ⁺³	6(HC)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(BC)	0.80	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺²	6(HC)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(HC)	0.61
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Ca ⁺²	6	1.00	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(HC)	0.55
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Cd ⁺²	4	0.78	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	8	1.10	Cu ⁺¹	4	0.60	Gd ⁺³	6	0.938

Ион	КЧ*	Радиус
Gd ⁺³	8	1.053
Ge ⁺²	6	0.73
Ge ⁺⁴	4	0.39
Ge ⁺⁴	6	0.53
Hf ⁺⁴	4	0.58
Hf ⁺⁴	6	0.71
Hf ⁺⁴	8	0.83
Hg ⁺¹	6	1.19
Hg ⁺²	2	0.69
Hg ⁺²	4	0.96
Hg ⁺²	6	1.02
Hg ⁺²	8	1.14
Ho ⁺³	6	0.901
Ho ⁺³	8	1.015
Ho ⁺³	10	1.12
I ⁻¹	6	2.20
In ⁺³	4	0.62
In ⁺³	6	0.80
In ⁺³	8	0.92
Ir ⁺³	6	0.68
Ir ⁺⁴	6	0.625
Ir ⁺⁵	6	0.57
K ⁺¹	6	1.38
K ⁺¹	8	1.51
K ⁺¹	10	1.59
K ⁺¹	12	1.64
La ⁺³	6	1.032
La ⁺³	8	1.16
La ⁺³	10	1.27
La ⁺³	12	1.36
Li ⁺¹	4	0.59
Li ⁺¹	6	0.76

Ион	КЧ*	Радиус
Li ⁺¹	8	0.92
Lu ⁺³	6	0.861
Lu ⁺³	8	0.977
Mg ⁺²	4	0.57
Mg ⁺²	6	0.72
Mg ⁺²	8	0.89
Mn ⁺²	8	0.96
Mn ⁺²	4(BC)	0.66
Mn ⁺²	5(BC)	0.75
Mn ⁺²	6(BC)	0.83
Mn ⁺²	6(HC)	0.67
Mn ⁺³	6(BC)	0.645
Mn ⁺³	6(HC)	0.58
Mn ⁺⁴	4	0.39
Mn ⁺⁴	6	0.53
Mn ⁺⁵	4	0.33
Mn ⁺⁶	4	0.255
Mn ⁺⁷	4	0.25
Mn ⁺⁷	6	0.46
Mo ⁺³	6	0.69
Mo ⁺⁴	6	0.65
Mo ⁺⁵	4	0.46
Mo ⁺⁵	6	0.61
Mo ⁺⁶	4	0.41
Mo ⁺⁶	6	0.59
N ⁻³	4	1.46
Na ⁺¹	4	0.99
Na ⁺¹	6	1.02
Na ⁺¹	8	1.18
Na ⁺¹	12	1.39
Nb ⁺³	6	0.72
Nb ⁺⁴	6	0.68

Ион	КЧ*	Радиус
Nb ⁺⁴	8	0.79
Nb ⁺⁵	4	0.48
Nb ⁺⁵	6	0.64
Nb ⁺⁵	8	0.74
Nd ⁺²	8	1.29
Nd ⁺³	6	0.983
Nd ⁺³	8	1.109
Nd ⁺³	12	1.27
Ni ⁺²	4	0.55
Ni ⁺²	6	0.69
Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
O ⁻²	4	1.38
O ⁻²	6	1.40
O ⁻²	8	1.42
OH ⁻¹	2	1.32
OH ⁻¹	4	1.35
OH ⁻¹	6	1.37
Os ⁺⁴	6	0.63
Os ⁺⁵	6	0.575
Os ⁺⁶	6	0.545
Os ⁺⁷	6	0.525
Os ⁺⁸	4	0.39
Pb ⁺²	4	0.98
Pb ⁺²	6	1.19
Pb ⁺²	8	1.29
Pb ⁺²	10	1.40
Pb ⁺²	12	1.49
Pb ⁺⁴	4	0.65
Pb ⁺⁴	6	0.775
Pb ⁺⁴	8	0.94

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	4	0.64	Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.50
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.70
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.60	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.80	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.70	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см