Международная олимпиада школьников «Туймаада»

ЗАДАНИЯ ПО ХИМИИ
(Часть II)

2006-2016

Якутск, 2016

УДК 54(075.3)
ББК 24я72

Авторы-составители:

Иванова *Зинаида Степановна,*

Соколова *Марина Дмитриевна,*

Спиридонов *Александр Михайлович,*

Кузнецов *Артем Александрович,*

Игнатьева *Лидия Афанасьевна*

Редактор:
Охлопкова *Айталина Алексеевна*

ISBN 978-5-9909246-0-4
ISBN 978-5-9909246-1-2

З-15 **Задания по химии** / Междунар. олимпиада школьников «Туймаада»; [авт.-сост.: З.С. Иванова, М.Д. Соколова, А.М. Спиридонов, А.А. Кузнецов, Л.А. Игнатьева; ред. А. А. Охлопкова]. - Якутск: Изд-во ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)», 2016.
Ч. 2: (2006-2016). - 2016. - 272 с.
Агентство CIP НБР Саха

Во второй части этой книги собраны задания и решения по химии Международной олимпиады школьников «Туймаада» с 2006 по 2016 год. Это плод многолетнего труда большого коллектива авторов. Читателям предоставляется возможность охватить целиком систему заданий олимпиады.

Сборник будет полезен всем, кто так или иначе соприкасается с олимпиадами по химии - школьникам, учителям, студентам, преподавателям ВУЗов и ССУЗов.

УДК 54(075.3)
ББК 24я72

© ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»
© АОУ РС (Я) ДПО ИРОиПК

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Развитие кадрового потенциала для Республики Саха (Якутия) по химии начинается со школьной среды. Предметные олимпиады школьников являются неотъемлемой инновационной составляющей образования не только в нашей республике, но и в целом России. Олимпиада на всех ее этапах – творческая и наиболее результативная система выявления одаренных детей, и их ориентация в выборе специальности.

Ежегодно в течение 20 лет в Республике Саха (Якутия) проходит Международная олимпиада школьников по математике, физике, химии и информатике «Туймаада». Главными организаторами являются Министерство образования Республики Саха (Якутия), Физико-математический форум «Ленский край», Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, которые задействуют весь свой потенциал для успешного проведения этого конкурса «умов» юных дарований.

Проведение международной олимпиады школьников «Туймаада», как и любого другого крупномасштабного мероприятия включает не только организацию, методическое обеспечение, разработку оригинальных авторских задач, но прежде всего, поиск и отбор одаренных учащихся, привлечение их к участию в олимпиадах и направленная подготовка непосредственно к конкурсу.

В этой книге представлены все химические задания теоретического и экспериментального туров Международной олимпиады школьников по математике, физике, информатике, химии «Туймаада» за 20 лет.

Читателям представляется возможность охватить целиком систему заданий по химии международной олимпиады «Туймаада».

Огромную лепту при организации этой олимпиады и разработке авторских задач по химии внесли практически все преподаватели химического отделения Якутского государственного университета (в настоящее время Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова): профессора кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии СВФУ, д.т.н. М.Д. Соколова, д.т.н. А.А. Охлопкова; доценты кафедры общей, аналитической и физической химии, к.х.н. Л.А. Игнатьева, к.х.н. А.С. Шарина, к.п.н. В.В. Аньшакова, к.х.н. В. В. Могилева, к.х.н. О. Н. Мордосова; доценты кафедры высокомолекулярных соединений и органической химии к.х.н. Н.В. Егоров, к.х.н. З.С. Иванова, к.т.н. Т.С. Стручкова; ст. преподаватели каф. общей, аналитической и физической химии П.Е. Колесова, Н.П. Ноговицына, А.В. Степанова, Г.Н. Андреев; профессор кафедры биохимии и биотехнологии, д.б.н., Б.М. Кершенгольц, доценты кафедры биохимии и биотехнологии, к.б.н. А.А. Шеин и к.б.н. Е.С. Хлебный, профессор кафедры методики преподавания биологии, географии, химии, д.п.н. К.Е. Егорова, доценты и аспиранты А.А. Христофорова, А.Г. Парникова, аспирант МГУ И.А. Игнатьев.

Для успешного проведения олимпиад различного уровня, в том числе и международной олимпиады «Туймаада» заключен Договор о сотрудничестве между Физико-математическим форумом «Ленский край», химическим отделением СВФУ и химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова. В рамках этого Договора ведущие преподаватели химического факультета проводили учебно-тренеровочные сборы школьников РС(Я) и принимали самое активное участие в разработке химических заданий, которые также вошли в этот сборник. Это профессора, д.х.н. Мажуга А.Г., д.х.н. В.В. Еремин, доценты к.х.н. Антипин Р.Л., к.х.н. Трушков И.В., О.В. Архангельская, И.В. Тюльков.

Отрадно, что в последнее время большую лепту при составлении заданий вносят победители и призеры химических олимпиад прошлых лет (Шаройко В.В., Аньшаков В.И., Спиридонов А.М., Кузнецов А.А., Никифоров Л.А., Иванов Ф.А., Емельянов Г.П. Голиков А.Н., Макаров М.М. и др.).

Уровень заданий теоретического и экспериментального туров по химии достаточно сложный, авторы охватывают все современные аспекты химии, имеются задания, касающиеся исторических экскурсов, мировых открытий, химических загадок и казусов, методов химического анализа, экологических проблем.

Уникальный методический материал, собранный в данной книге, будет полезен не только будущим участникам Международной олимпиады, но и всем, кто так или иначе соприкасается с замечательной наукой химией: школьникам, учителям, преподавателям вузов, методическим работникам, научным сотрудникам.

Надеемся, что данный сборник послужит путеводной звездой при выборе специальности для молодого исследователя.

Туймаада-2006

Задачи

Теоретический тур

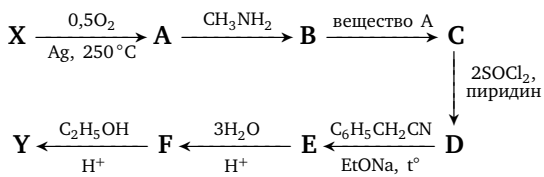
1 Рассеянный юный химик уронил медную монету в крепкий раствор смеси поваренной соли и медного купороса. Поскольку он был ленив, то вынул монету только на следующий день. Однако он был наблюдательный юный химик и заметил, что поверхность монеты стала изъеденной, а взвесив её, он узнал, что монета стала легче на 0,16 г. Через некоторое время из раствора выпал светло-зелёный осадок массой 0,291 г. Какое вещество выпало в осадок? Напишите уравнения происходящих реакций. Подтвердите свои выводы расчётами.

2 74,4 г соли одновалентного металла нагрели в закрытом сосуде, при этом получилось 41,2 мл вязкого бесцветного раствора с концентрацией 6,02 моль/л. Определите формулу соли, если известно, что она содержит металл, водород, 25,8 % серы и 51,61 % кислорода по массе.

3 Некий металл, встречающийся в природе в свободном виде, был обработан хлором при повышенной температуре. Далее полученный продукт обработали горячим раствором гидроксида калия. Затем из жидкой фазы выделили вещество **A**, дающее при реакции с формальдегидом и поташом красное окрашивание.

Приведите уравнения для всех упомянутых химических взаимодействий. Объясните появление красного окрашивания и укажите, какие металлы встречаются в природе в свободном виде и почему.

4 Линдол (**Y**) — фармацевтический препарат, являющийся сильным анальгетиком. Ниже приведена схема его синтеза из газа **X**. Газ **X** имеет плотность по водороду 14 и содержит 85,71 % C и 14,29 % H по массе.



1. Напишите уравнения всех реакций.

2. Определите структурные формулы **A**–**F**, **X**, **Y**.

5 Кинетика реакции гидролиза *трёт*-бутилхлорида была исследована при 25 °C электрохимическим способом в гальванической цепи определённого типа. Суммарное уравнение реакции имеет вид

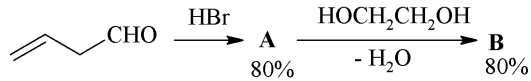
$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-.$$

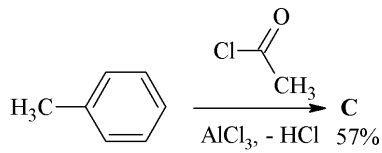
В начальный момент времени ($t = 0$) оба полуэлемента содержали 0,144 М раствор перхлората натрия в смеси 95 % воды и 5 % ацетона. Кроме того, в одну из ячеек добавляли 0,001 М раствор *трёт*-бутилхлорида. Для измерения скорости реакции в другую ячейку быстро вводили небольшое количество 0,0499 М соляной кислоты и отмечали время t (с), за которое стрелка гальванометра между электродами, отклоняющаяся при каждом добавлении, устанавливалась на нуль. В одной из серий таких опытов получены следующие данные:

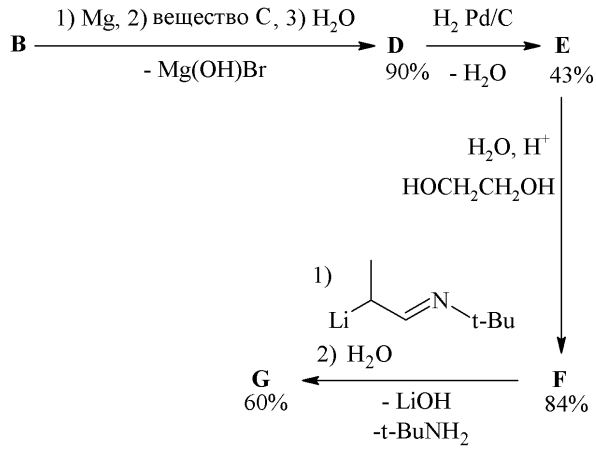
№ п/п	t, с	V_{HCl}, мл
1	30	0,90
2	44	1,10
3	62	1,30
4	83	1,40
5	111	1,50
6	∞	1,61

1. Определите тип гальванической цепи и обоснуйте сделанный выбор.
2. Запишите электрохимическую схему данной цепи.
3. Установите порядок реакции.
4. Вычислите среднюю константу скорости реакции.

6 Терпены широко распространены в природе и часто обуславливают приятный запах растений. Сесквитерпен **G** — это (±)-нуцифераль, выделенный из древесного масла Terreya nucifera. В лабораторных условиях (±)-нуцифераль можно синтезировать по следующей схеме:







1. Определите структурные формулы **A**–**G**, напишите уравнения всех химических реакций.

2. Ниже приведены сигналы в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) вещества **C**: ^{1}H ЯМР (CDCl3) δ 7,78 (д, J 9 Гц), 7,12 (д, J 9 Гц), 2,42 (с), 2,28 (с) (д — дублет; с — синглет).

Укажите, какие сигналы относятся к ароматическим, а какие — к протонам метильных групп. На основании данных спектра ПМР укажите, какой изомер (*орто*-, *мета*- или *пара*-) образовался в результате этой реакции.

3. При нагревании вещества **G** с иодом было найдено, что спектр ПМР претерпевает лишь незначительные изменения в области 0–8 м. д. Однако в слабом поле наряду с сигналом при 10,2 м. д. появляется новый сигнал при 9,3 м. д. Объясните этот результат.

4. Рассчитайте массу нуцифераля, которую можно получить из 112 г. акролеина.

Экспериментальный тур

1 Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, определите массовые доли $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и $NaHCO_3$ в выданной точной навеске смеси солей. Предложите схему определения карбонатов. Напишите уравнения реакций.

***Реактивы*:** 0,1 М $Na_2B_4O_7$, $\sim$0,1 М HCl; индикаторы: фенолфталеин (интервал перехода pH 8,0–10,0), метиловый оранжевый (интервал перехода pH 3,1–4,4).

***Оборудование*:** бюретка на 25 мл, пипетка Мора на 10 мл, конические колбы для титрования на 100 мл — 2 шт., воронка, стакан, мерная колба на 100 мл, глазная пипетка.

Решения

Теоретический тур

1 В присутствии большого количества хлорид-ионов медь(II) окисляет металлическую медь:

$$Cu^{2+} + Cu + 4Cl^- = 2[CuCl_2]^-.$$

При стоянии на воздухе медь(I) окисляется, и образующийся основный хлорид выпадает в осадок:

$$2[CuCl_2]^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2CuOHCl\downarrow + 2Cl^-.$$

В ходе реакции растворилось $\frac{0{,}16}{63{,}5} = 0{,}0025$ моль меди. Следовательно, окислилось 0,0025 моль меди(I). Молярная масса образованного соединения $\frac{0{,}291}{0{,}0025} = 116{,}4$. Действительно, $M_{Cu(OH)Cl} = 63{,}5 + 35{,}5 + 16 + 1 = 116$.

2 Поскольку соль содержит металл, водород, серу и кислород, можно предположить, что это кристаллогидрат, при нагревании которого образовался раствор соли в воде.

В растворе содержалось 0,0412 л $\times$ 6,02 моль/л = 0,3 моль соли;

$$M_{\text{соли}} = \frac{74{,}4 \text{ г}}{0{,}3 \text{ моль}} = 248 \text{ г/моль}.$$

В брутто-формулу соли входит:

$$\frac{248 \cdot 25{,}8}{32 \cdot 100} = 2 \text{ атома серы}, \quad \frac{248 \cdot 51{,}61}{16 \cdot 100} = 8 \text{ атомов кислорода}.$$

На металл и водород из 248 г приходится: $248 \text{ г} - (2 \cdot 32 + 8 \cdot 16) = 56$ г.

Общая формула соли $M_xH_ySO_z \cdot (4-z)H_2O$ или $M_xH_yS_2O_z \cdot (8-z)H_2O$.

Из всех одновалентных металлов условию удовлетворяет только натрий.

Соль $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ — пятиводный тиосульфат натрия.

3 Металл — один из благородных металлов, например **золото**, которое встречается в природе в свободном виде в силу устойчивости электронной конфигурации $Au^0\ 5d^{10}6s^1$;

$$2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3 \quad (t = 300\,^\circ C),$$
$$AuCl_3 + 4KOH = K[Au(OH)_4] + 3KCl.$$

Далее аурат калия выделяется из жидкой фазы, например в виде кристаллогидрата $K[AuO_2] \cdot 3H_2O$;

$$2K[AuO_2] + 3HCOH + K_2CO_3 = 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O.$$

В ходе этой реакции образуются мицеллы, строение которых можно представить схемой

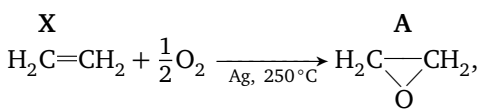
$$\left\{[Au]_m \cdot nAuO_2^- \cdot (n-x)K^+\right\}^{x-} K^+.$$

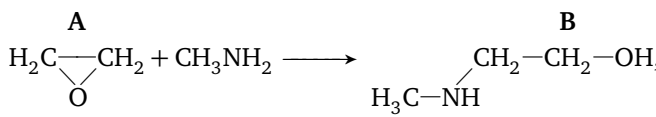
Они и дают красное окрашивание.

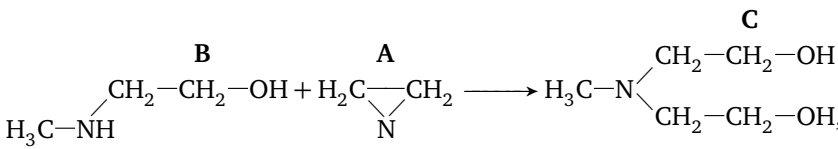
4 Определение вещества **X**:

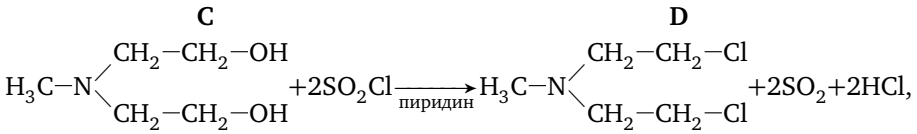
$$M_r(X) = 14 \cdot A_r(H_2) = 28,$$
$$C : H = \frac{85{,}71}{12} : \frac{14{,}29}{1} = 1 : 2 \quad \Longrightarrow \quad X = CH_2$$

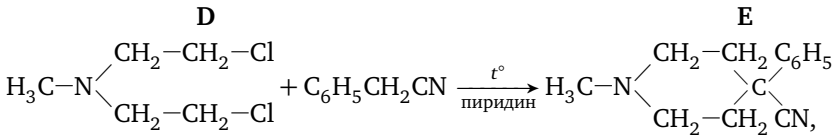
— простейшая формула. Истинная формула C_2H_4; $M_r(C_2H_4) = 28$.

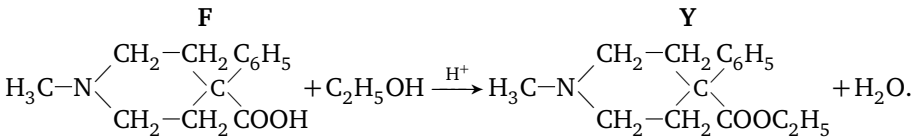












5 1. Тип гальванической цепи — концентрационный, так как в обеих ячейках присутствуют хлорсодержащие агенты и в окислительно-восстановительных реакциях участвуют хлор-ионы.

2. Ag|AgCl|A||B|AgCl|Ag.

3.

$$(CH_3)_3CCl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3COH + H^+ + Cl^-,$$
$$(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-,$$
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-,$$
$$(CH_3)_3C^+ + OH^- \rightarrow (CH_3)_3COH.$$

Предположим, что механизм нуклеофильного замещения I порядка S_N1.

Для подтверждения предположения необходимо провести следующие вычисления:

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x}.$$

Если a — начальная концентрация, то её можно принять равной 1 или 100 %; x — степень превращения, которую вычисляют как $\left(\frac{\upsilon_{HCl,\,t}}{\upsilon_{HCl,\,\infty}}\right)$ или $\left(\frac{\upsilon_{HCl,\,t}}{\upsilon_{HCl,\,\infty}}\right) \cdot 100$.

Данные расчётов запишем в таблицу

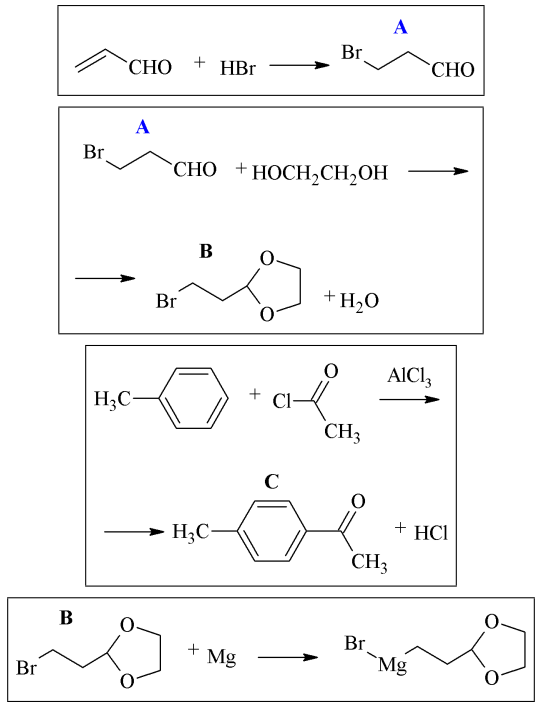
№ п/п	t, с	$\left(\frac{\upsilon_{HCl,\,t}}{\upsilon_{HCl,\,\infty}}\right)$	$\left(\frac{\upsilon_{HCl,\,t}}{\upsilon_{HCl,\,\infty}}\right)\cdot 100$	k, с$^{-1}$
1	30	0,559	55,9	0,0273
2	44	0,683	68,3	
3	62	0,808	80,8	
4	83	0,870	87,0	
5	111	0,932	93,2	
6	∞	1,00	100	

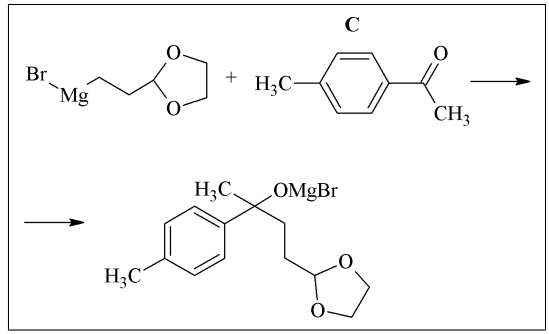
Получаем $k_I = \frac{2{,}303}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{2{,}303}{30}\lg\frac{100}{100-55{,}9} = 0{,}0273$ с$^{-1}$, и т. д.

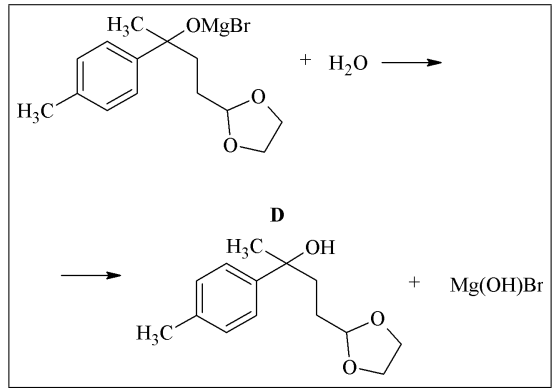
4. $\bar{k} = 0{,}0258$ с$^{-1}$.

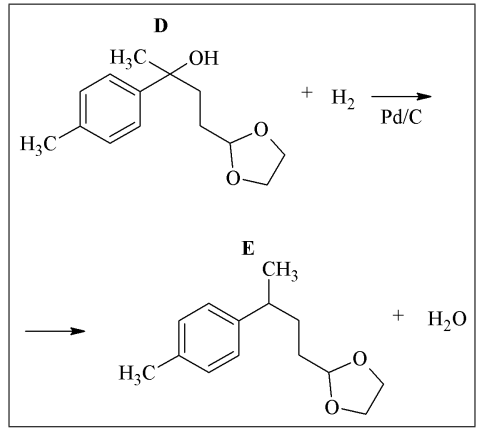
6

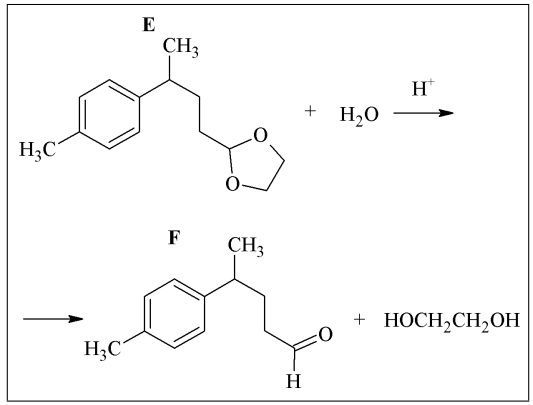
1.

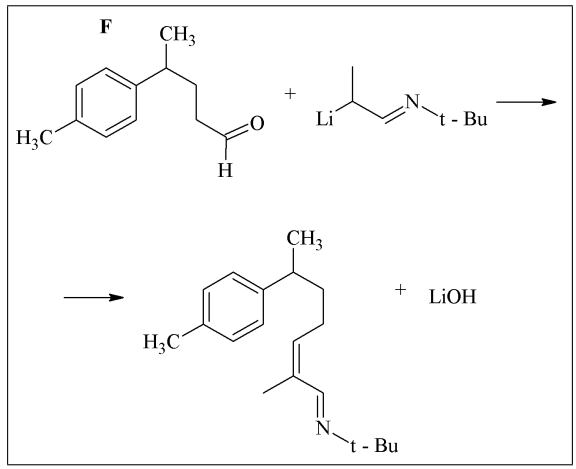


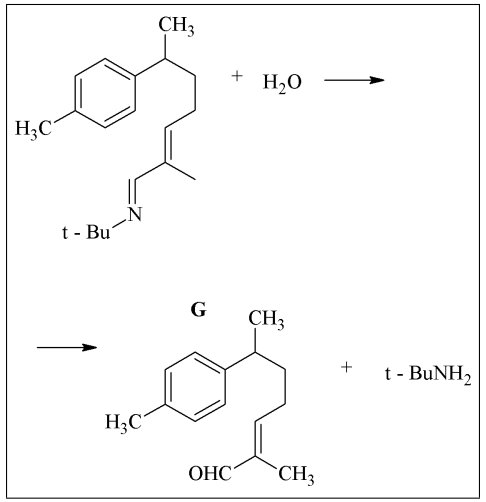

C
Br
Mg
O
O
+
H3C
O
CH3
H3C
OMgBr
H3C
O
O


H3C
OMgBr
H3C
O
O
+
H2O
D
H3C
OH
H3C
O
O
+
Mg(OH)Br


D
H3C
OH
H3C
O
O
+
H2
Pd/C
E
CH3
H3C
O
O
+
H2O

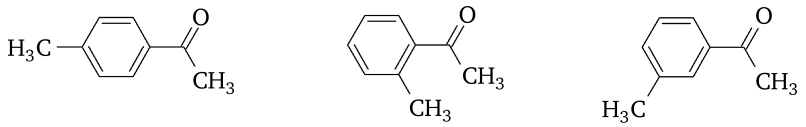

E
CH3
H3C
O
O
+ H2O
H+
F
CH3
H3C
O
H
+ HOCH2CH2OH


F
CH3
H3C
O
H
+
Li
N
t - Bu
CH3
H3C
+ LiOH
N
t - Bu



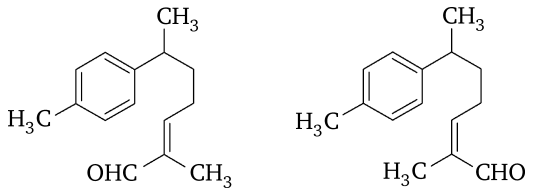
2. Сигналы ароматических протонов: δ 7,78 (д, J 9 Гц), 7,12 (д, J 9 Гц). Сигналы протонов метильных групп: 2,42 (с), 2,28 (с).

В результате реакции ацилирования толуола по Фриделю — Крафтсу возможно образование *пара*- и *орто*-изомеров.



пара- *орто*- *мета*-

Образование *пара*-изомера однозначно следует из спектра ЯМР ^{1}H, так как только в спектре *пара*-изомера наблюдается два дублетных сигнала ароматических протонов.



Конфигурация двойной связи в нуциферале может иметь *транс*- и *цис*-(*E*- и *Z*-)форму. При нагревании с иодом *E*-нуцифераль, образующийся

в ходе синтеза, частично изомеризуется в *Z*-изомер. Положение сигнала альдегидного протона в этих двух изомерах существенно отличается. Напротив, положение сигналов остальных протонов в двух изомерах практически не изменяется.

4. Рассчитаем суммарный выход нуцифераля из акролеина:

$$0{,}80 \times 0{,}80 \times 0{,}90 \times 0{,}43 \times 0{,}84 \times 0{,}60 = 0{,}125\ (12{,}5\,\%).$$

Выход C не учитывается, поскольку это вещество получено не из акролеина, т. е. выход этой реакции не влияет на суммарный выход продукта:

$$\nu(\mathrm{H_2C{-}CH{-}CHO}) = \frac{112\ \text{г}}{56\ \text{г/моль}} = 2\ \text{моль}.$$

Согласно схеме, из 1 моль акролеина получается 1 моль нуцифераля.

Тогда с учётом выхода нуцифераля из 2 моль акролеина образуется $2 \times 0{,}125 = 0{,}25$ моль продукта:

$$m(\text{нуцифераля}) = M(\text{нуцифераля}) \times 0{,}25 = 216\ \text{г/моль} \times 0{,}25\ \text{моль} = 54\ \text{г}.$$

Туймаада-2007

Задачи

Теоретический тур

1 При разложении неизвестного нитрата в замкнутом сосуде при 220°C была получена газовая смесь с плотностью по водороду 13,3333, а при разложении того же нитрата при 500°C была получена газовая смесь, имеющая плотность по водороду 11,4285. Все реакции протекают с количественными выходами.

1. Определите состав неизвестного нитрата и приведите уравнения всех упомянутых реакций.
2. Где применяется неизвестный нитрат и продукты его разложения при 220°C?

2 В XVII в. англичане заметили, что ивы хорошо «уживаются» с водой. И провели аналогию: раз ивы растут около воды и при этом не страдают от постоянной сырости, то они могут быть полезны от болезней, «вызванных промокшими ногами». Именно это предположение подтолкнуло английского священника Стоуна в 1757 году начать наблюдения за применением ивовой коры в лечении болезней, сопровождающихся лихорадкой. Впоследствии из коры ивы было получено кристаллическое вещество, названное салицином (от лат. ива — «salix»). Позднее из салицина было выделено ароматическое вещество **A**, которое по данным элементного анализа содержит 60,87 % углерода, 4,38 % водорода и 34,75 % кислорода. И салицин, и более дешёвое вещество **A** использовались в медицинской практике, но широкого распространения как лекарственное средство не получили. Позднее, в 1899 году фирма «**X**» запатентовала препарат **B**, полученный по реакции соединения **A** с уксусным ангидридом.

1. Приведите структурную формулу соединений **A** и **B**.
2. Приведите название и месторасположение фирмы **X**.
3. Какой биологической активностью обладает препарат **B**?
4. Приведите 4 уравнения реакций с использованием соединения **A**.

3 Для каждой из трёх солей щелочного металла состава $M_2S_2O_x$ (x — целое число в интервале от 1 до 10) справедливо одно или несколько утверждений:

А) в анионе имеется связь «кислород-кислород»;

Б) в анионе имеется связь «сера-сера»;

В) в анионе имеются связи «сера-кислород»;

Г) соль образуется при термическом разложении гидросульфата;

Д) соль образуется при анодном окислении гидросульфата;

Е) соль образуется при взаимодействии в водном растворе сульфита с серой;

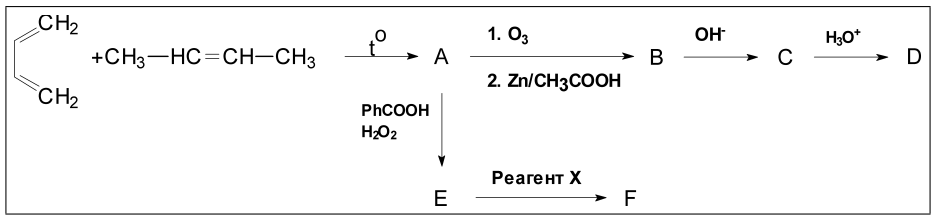
Ж) водный раствор соли переводит в раствор бромида серебра;

З) при обработке водного раствора соли гидроксидом MOH образуется сульфат M_2SO_4;

И) соль в водном растворе окисляет Mn(II) до Mn(VII).

Для каждой соли выберите свойства, которые ей присущи, и напишите уравнения реакций.

4 1. Осуществите следующие превращения, напишите уравнения протекающих реакций. Определите строение соединений **A**–**F**, а также строение реагента **X**, если известно, что вещество **F** содержит 76,67 % углерода, 9,65 % водорода, 6,39 % азота и кислород.



2. Ниже приведён ЯМР ^{1}H спектр соединения **D**, приведите отнесение сигналов для данного соединения.

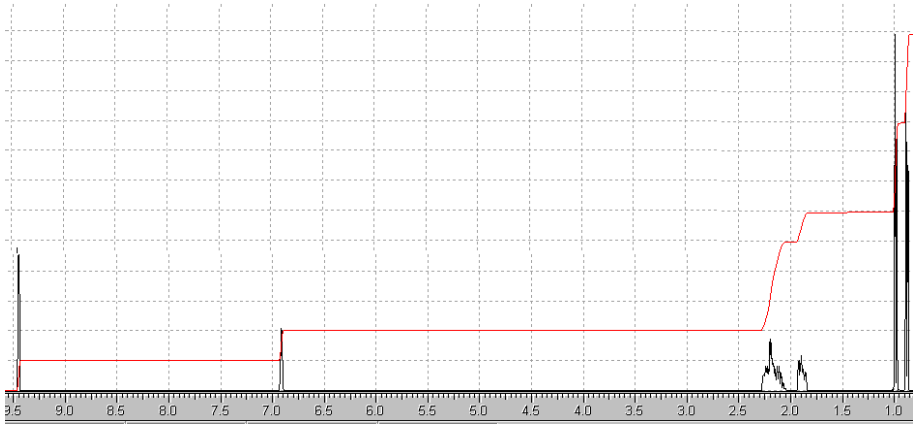


Рис. 1. ЯМР ^{1}H спектр соединения D

3. Укажите стереохимический результат реакций соединения **E** с реагентом **X**.

5 Соединение **D** используют как пряность, а также в парфюмерии. Оно имеет запах земляники и потому получило название «земляничный альдегид», хотя и не имеет альдегидной группы и не содержится в землянике. В приведённой ниже схеме синтеза **D** также нет ни одного альдегида.

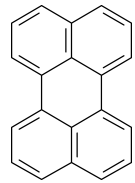
$$\mathbf{A} \xrightarrow[-\mathbf{Y}]{\substack{C_2H_5OH \\ pH<7}} \mathbf{B} \xrightarrow[pH>7]{\mathbf{E}} \mathbf{C} \xrightarrow[-\mathbf{Z}]{pH>7} \mathbf{D}.$$

94,5 г **A** полностью сгорает с образованием 88 г **X**, 18 г **Y**, 36,5 г **Z**.

120 г **E** полностью сгорает с образованием 352 г **X**, 72 г **Y**.

1. Определите **X**, **Y**, **Z** и нарисуйте структурные формулы соединений **A**–**D**.
2. Напишите уравнения реакции синтеза **D** из **A**.

6 Многие органические соединения, содержащие π-связи, в монокристаллах и тонких плёнках проявляют нелинейные оптические свойства третьего порядка, что даёт возможность использовать их для преобразования видимого света в ультрафиолетовое излучение. Кроме того, они имеют очень маленькое время отклика на изменение интенсивности света. Это позволяет применять их для переключения светового луча между состояниями «включено» и «выключено» в электрооптическом затворе. Одним из таких веществ является перилен $C_{20}H_{12}$:



Перилен $C_{20}H_{12}$ был получен методом переосаждения, заключающимся в разбавлении насыщенного раствора водой, во время интенсивного ультразвукового перемешивания. Сразу после разбавления в растворе присутствуют очень мелкие капли, собирающиеся затем в дисперсные кластеры, в которых происходят процессы зародышеобразования и роста, пока в конце концов не образуются нанокристаллы.

После образования кристаллики начинают рассеивать свет, и его интенсивность $I_s(t)$, отнесённая к интенсивности падающего излучения I_0, может быть использована для контроля скорости роста нанокристаллов во времени t. Эта временная зависимость пропорциональна $[1-e^{\alpha}]$, где постоянная скорости роста кристаллов α зависит от температуры (см. таблицу).

T, К	α, ч$^{-1}$
310	0,415
315	0,677
325	1,553
335	3,618
345	8,166

1. Преобразуйте данные таблицы в аррениусовские координаты и постройте график температурной зависимости.

2. Можно ли вычислить энергию активации роста нанокристаллов перилена? Если да, то сделайте это.

3. Относится ли перилен к ароматическим соединениям? Обоснуйте ответ, используя критерий Дьюара:

ЭДОЭ (энергия делокализации в пересчёте на один электрон) для перилена равна 0,131 эВ, а ЭДНОЭ (энергия делокализации новая одноэлектронная) равна 0,056 эВ.

Применим ли для оценки ароматичности перилена принцип Хюккеля $(4n+2)$, где n — число π-электронов?

4. Перечислите параметры, через которые можно управлять размером получающихся кристаллов перилена.

Экспериментальный тур

1 (**Качественный анализ смеси катионов**) Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, методом бумажной хроматографии проведите качественный анализ смеси Fe(III) и Cu(II).

***Реагенты*:** исследуемый раствор, содержащий ионы Fe(III) и Cu(II), растворитель (элюент — 90 % этанола и 10 % 5 M HCl по объёму), гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

***Оборудование*:** хроматографическая камера, пипетки и стеклянные палочки, капилляры, фильтровальная бумага, карандаш и линейка.

1. Напишите методику для качественного разделения ионов.
2. В чём заключается явление хроматографии, кто был её первооткрывателем?
3. Какие другие хроматографические методы вы знаете?
4. Напишите уравнения протекающих химических реакций.

2 (**Количественный анализ ионов меди**) Используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, вычислите массу (в граммах) выданной навески $CuSO_4{\cdot}5H_2O$. Напишите уравнения реакций.

***Реагенты*:** навеска $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ неизвестной массы, йодид калия (20 %), раствор тиосульфата натрия (после стандартизации), раствор крахмала (1 %), серная кислота (1 M), вода дистиллированная.

***Оборудование*:** бюретка на 25 мл, мерная колба на 100 мл, пипетка на 10 мл, колба для титрования, воронка, мерный цилиндр на 15 мл, химический стакан, часовое стекло или чашка Петри, груша, штатив.

1. Напишите методику для количественного определения меди с использованием имеющихся реагентов и оборудования.
2. Напишите уравнения протекающих химических реакций.
3. Какие ещё способы определения меди в растворе вы знаете?
4. Какие ионы будут мешать определению меди?
5. Почему вы выбрали именно такой метод титрования?

Решения

Теоретический тур

1 1. Сначала определим среднюю молярную массу газовых смесей: $M_1 = 26{,}6666$ (разложение при 220 °C), $M_2 = 22{,}857$ (разложение при 500 °C). Известно, что большинство нитратов разлагается с образованием оксида азота(IV) и кислорода (в случае большинства щелочных металлов только до кислорода) и средняя молярная масса будет более 32, следовательно, в нашем случае был нитрат неметалла. Единственный нитрат, удовлетворяющий

всем условиям, — это нитрат аммония;

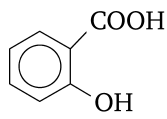
$$NH_4NO_3 \xrightarrow{220\,^\circ C} N_2O + 2H_2O,$$
$$2NH_4NO_3 \xrightarrow{500\,^\circ C} 2N_2 + O_2 + 4H_2O.$$

2. Нитрат аммония (аммонийная селитра) используется в качестве удобрения, а закись азота («веселящий газ») — в качестве анестезирующего средства.

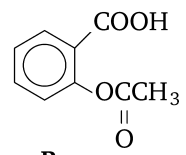
2 1. Определим простейшую формулу вещества **А**:

$$C : H : O = 7 : 6 : 3.$$

Тогда из совокупности данных по брутто-формуле и названию можно предположить, что вещество **А** — салициловая кислота. При ацилировании салициловой кислоты уксусным ангидридом получается ацетилсалициловая кислота (аспирин).



А



В

2. «Байер АГ», Германия.

3. Жаропонижающее средство.

4. Принимаются любые правильные варианты (ацилирование, восстановление, взаимодействие с металлами и основаниями, этерификация, взаимодействие с солями переходных металлов).

3 При анализе данных условий задачи ясно, что искомыми солями являются:

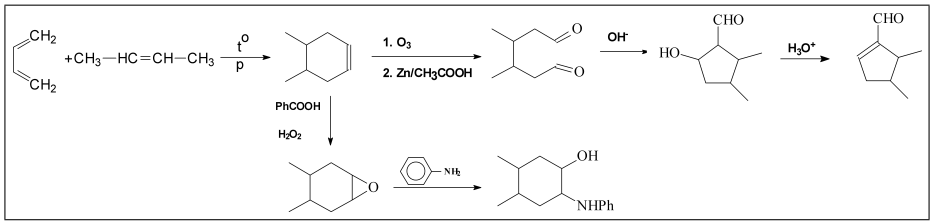
$K_2S_2O_7$ — признаки **В**, **Г**, **З**;

$K_2S_2O_3$ — признаки **Б**, **В**, **Е**, **Ж**;

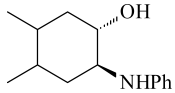
$K_2S_2O_8$ — признаки **А**, **В**, **Д**, **И**.

4

1.



2. 9,4 — синглет — CHO, 6,9 — синглет — CH=, 2,3–1,8 — мультиплет кольцо, 1,0 и 0,8 — два синглета CH_3 групп.

3. 

5 Очевидно, что продукты сгорания **X** и **Y** — это углекислый газ и вода. Вещество **Y** образуется в реакции со спиртом, следовательно, это вода, а **X** — углекислый газ. По массам продуктов сгорания можно предположить, что **Z** — это HCl ($M_r = 36{,}5$).

Расчёт молекулярной формулы вещества **A**:

$$\nu(CO_2) = \frac{88\ \text{г}}{44\ \text{г/моль}} = 2\ \text{моль},$$
$$\nu(H_2O) = \frac{18\ \text{г}}{18\ \text{г/моль}} = 1\ \text{моль},$$
$$\nu(HCl) = \frac{36{,}5\ \text{г}}{36{,}5\ \text{г/моль}} = 1\ \text{моль},$$
$$\nu(C) = 2\ \text{моль}, \quad \nu(H) = 3\ \text{моль}, \quad \nu(Cl) = 1\ \text{моль},$$
$$m(C) = 24\ \text{г}, \quad m(H) = 3\ \text{г}, \quad m(Cl) = 35{,}5\ \text{г},$$
$$m(C + H + Cl) = 62{,}5\ \text{г},$$
$$m(A) = 94{,}5\ \text{г}.$$

Следовательно, в веществе **A** есть элемент кислород;

$$m(O) = 94{,}5\ \text{г} - 62{,}5\ \text{г} = 32\ \text{г},$$
$$\nu(O) = \frac{32\ \text{г}}{16\ \text{г/моль}} = 2\ \text{моль},$$
$$C : H : O : Cl = 2 : 3 : 2 : 1.$$

$C_2H_3O_2Cl$ является истинной формулой, так как другие варианты не имеют решения.

Вещество **A** — это хлоруксусная кислота.

Расчёт молекулярной формулы вещества **E**:

$$\nu(CO_2) = \frac{352\text{ г}}{44\text{ г/моль}} = 8\text{ моль},$$
$$\nu(H_2O) = \frac{72\text{ г}}{18\text{ г/моль}} = 4\text{ моль},$$
$$\nu(C) = 8\text{ моль}, \quad \nu(H) = 8\text{ моль},$$
$$m(C) = 96\text{ г}, \quad m(H) = 8\text{ г},$$
$$m(C + H) = 104\text{ г},$$
$$m(E) = 120\text{ г}.$$

Следовательно, в веществе **E** есть элемент кислород;

$$m(O) = 120\text{ г} - 104\text{ г} = 16\text{ г},$$
$$\nu(O) = \frac{16\text{ г}}{16\text{ г/моль}} = 1\text{ моль},$$
$$C : H : O = 8 : 8 : 1.$$

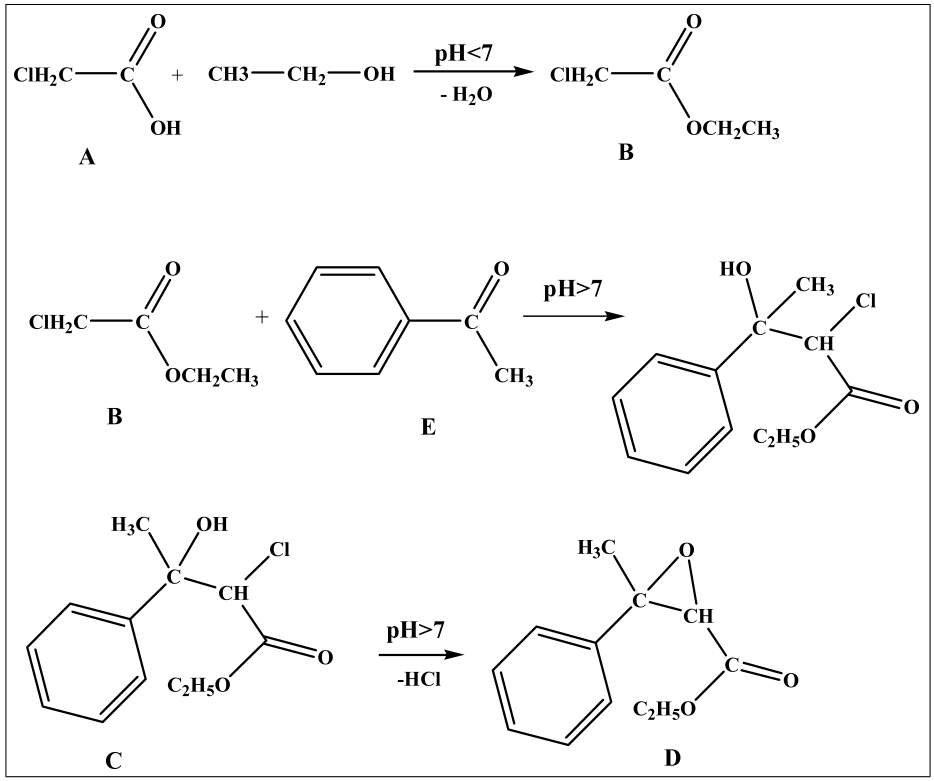
C_8H_8O является истинной формулой, так как другие варианты не имеют решения.

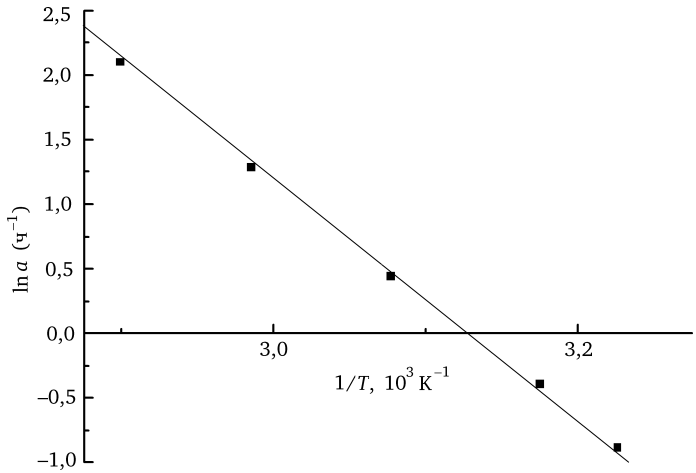
Вещество **A** — это фенилэтанон (фенилэтаналь, метилэтанали не подходят по условию задачи)

Хлоруксусная кислота вступает в реакцию этерификации с этанолом. Этиловый эфир хлоруксусной кислоты в качестве CH-кислотного компонента вступает в альдольное присоединение с фенилэтаноном и дальнейшеё внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием эпоксиэфира.

6 1. Преобразуем данные в аррениусовские координаты $\ln\alpha$—$\left(\frac{1}{T}\right)$:

T, К	α, ч$^{-1}$	$\frac{1}{T}$, $10^3 \cdot$ К$^{-1}$	$\ln\alpha$, ч$^{-1}$
310	0,415	3,23	−0,879
315	0,677	3,17	−0,390
325	1,553	3,08	0,440
335	3,618	2,99	1,286
345	8,166	2,90	2,100





2. Линейный характер аррениусовской зависимости позволяет определить энергию активации роста нанокристаллов перилена. Тангенс угла наклона прямой равен $-E_A/R$. Отсюда находим $E_A = 79$ кДж/моль.

3. Величины ЭДОЭ и ЭДНОЭ позволяют провести грань между ароматическими, неароматическими и антиароматическими соединениями. Ароматическими считаются такие соединения, у которых величины ЭДОЭ, а особенно ЭДНОЭ положительны, так как делокализация π-электронов в цикле обеспечивает выигрыш энергии. Выигрыш энергии за счёт делокализация π-электронов по всей замкнутой цепи сопряжения является необходимым и достаточным условием ароматичности и служит самым надёжным термодинамическим критерием при оценке ароматичности.

Следовательно, перилен является ароматическим соединением. Принцип Хюккеля для соединений, имеющих конденсированные циклы, неприменим. Перилен имеет двадцать π-электронов, т. е. не подчиняется формуле ароматичности Хюккеля $4n+2$, однако является ароматическим углеводородом.

4. Размером кристаллов можно управлять, изменяя концентрацию, температуру и процедуру смешивания, а также используя поверхносто-активные вещества, которые видоизменяют поверхность частиц или изменяют поверхностное натяжение раствора.

Туймаада-2008

Задачи

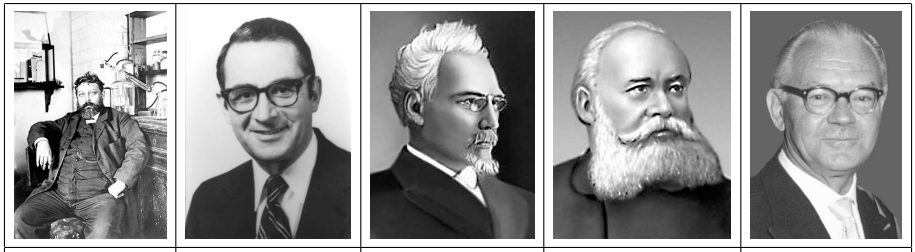
Теоретический тур

1 (**История химии**)

1. Многие органические превращения, реагенты и правила носят имена их первооткрывателей, например:

- правило В. В. Марковникова,
- реакция М. Г. Кучерова,
- реакция Е. Е. Вагнера,
- реакция Г. Виттига,
- реагент Е. Д. Кори.

Соотнесите приведённые ниже (рис. 1) портреты этих учёных с открытиями, которые они сделали:



1	2	3	4	5

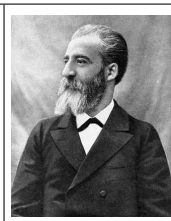
Рис. 1

2. Приведите по одному примеру для каждой реакции, правила или использования реагента.

3. В приведённой ниже таблице дана историческая справка об открытии некоторых элементов. Соотнесите авторов открытий с их портретами (рис. 2).

№	Элемент	Место открытия	Год открытия	Автор открытия
1	Селен	Швеция	1817	
2	Калий	Великобритания	1807	
3	Радий	Франция	1902	
4	Фтор	Франция	1886	
5	Рутений	Россия	1844	

1


2

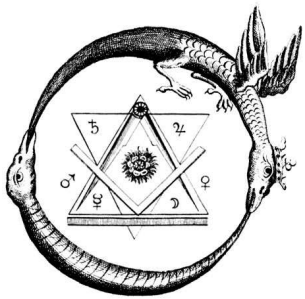
3

4

5

Рис. 2

2 (Алхимия)



Я должен приготовить талисман,
Наш перл творенья — философский камень…
Вы всё ещё не верите? Напрасно!
Я весь металл здесь в доме превращу
Сегодня ночью в золото, а завтра
Чуть свет за оловом и за свинцом
К лудильщикам я слуг своих направлю…

До сих пор многие трактаты алхимиков остаются не расшифрованными. Перед Вами отрывок из древнего рецепта приготовления философского камня:

> «Чтобы приготовить эликсир мудрецов, или философский камень, возьми, сын мой, философской ртути (**A**) и накаливай, пока она не превратится в зелёного льва[1] (**B**). После этого прокаливай сильнее, и она превра-

[1] При расшифровке текста учтите, что «зелёный лев» имеет жёлтую окраску, а «спирт», полученный после дистилляции, не относится к классу спиртов.

тится в красного льва (**C**). Дигерируй[2] этого красного льва на песчаной бане с кислым виноградным спиртом (**D**), выпари жидкость, и „ртуть“ превратится в камедеобразное вещество (**E**), которое можно резать ножом. Положи его в обмазанную глиной реторту и не спеша дистиллируй. Собери отдельно жидкости различной природы, которые появятся при этом. Ты получишь безвкусную флегму (**F**), спирт (**G**) и красные капли. Киммерийские[3] тени покроют реторту своим тёмным покрывалом, и ты найдёшь внутри неё истинного дракона, потому что он пожирает свой хвост. Возьми этого чёрного дракона (**A**), разотри на камне и прикоснись к нему раскалённым углём. Он загорится и, приняв вскоре великолепный лимонный цвет, вновь воспроизведёт зелёного льва (**B**). Сделай так, чтобы он пожрал свой хвост, и снова дистиллируй продукт. Наконец, мой сын, тщательно ректифицируй, и ты увидишь появление горючей воды и человеческой крови».

1. Определите неизвестные вещества **A**–**G**.

2. Напишите уравнения химических реакций, упомянутых в трактате.

3. Приведите тривиальное название для соединения **C**. Укажите, где используется это соединение.

3 (**Химия азота**) Среди большинства соединений важную роль играют неорганические и органические производные азота. Атом азота входит в состав большинства природных соединений. Соединения, содержащие азот, используются в качестве минеральных удобрений, органических лигандов для экстракции, а также фармацевтических препаратов.

1. Азот — один из немногих элементов, у которого известны устойчивые соединения во всех основных степенях окисления. Приведите по одному примеру соединения азота для каждой степени окисления и приведите методы их получения.

2. Приведите по одному примеру соединения, молекулы которого содержат атом азота в *sp*-, sp^2- и sp^3-гибридизации.

3. Для определения структуры молекул в газовой фазе используют метод газовой электронографии, который позволяет найти межъядерные расстояния в молекуле. По данным одного из экспериментов межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 оказались равны N—Cl — 0,176 нм, Cl—Cl — 0,283 нм. Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Напишите уравнения реакций взаимодействия NCl_3 и NF_3 с водой при нагревании.

4. Известно, что азотсодержащие органические и неорганические соединения являются хорошими лигандами для большинства двухвалентных металлов. Например, соединения с общей формулой $PtX_2(\text{амин})_2$, X = Cl и т. д. привлекают большой интерес учёных в связи с их биологической

[2] Дигерирование — нагревание твёрдого тела с жидкостью без доведения её до кипения.

[3] Киммерияне (по верованиям греков) — народ из страны вечного мрака.

активностью (особенно с точки зрения лечения раковых заболеваний). Самым распространённым соединением, используемым в клинической практике, является $PtCl_2(NH_3)_2$. Механизм его действия основан на взаимодействии с азотистыми основаниями, входящими в состав ДНК. После гидролиза $PtCl_2(NH_3)_2$ происходит связывание $(PtCl(H_2O)(NH_3)_2)^+$ с двумя остатками гуанина. Приведите структурные формулы двух возможных изомеров $PtCl_2(NH_3)_2$. Какой из изомеров, по вашему мнению, обладает биологической активностью? Сколько изомеров может иметь соединение состава $PtBrCl(NH_3)_2$? Предложите схему взаимодействия $PtCl_2(NH_3)_2$ с гуанином.

4 (**Нанохимия**) Наиболее полными и достоверными являются сведения о происхождении и применении наночастиц золота. Добыча золота началась примерно в пятом тысячелетии до н. э. в Болгарии, позднее, в Египте (XIII век до н. э.), по данным историков, добыча золота составляла 10 тонн в год. В древние времена «растворимое золото» использовали не только для декоративных, но и для медицинских целей. Наиболее значимым событием для истории развития наночастиц золота является сообщение Фарадея в 1857 году о получении коллоидного раствора восстановлением водного раствора золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$) фосфором в среде сероуглерода. В настоящее время для получения наночастиц металлов используют различные методы — химические (чаще всего восстановление), физические (повышенная температура, излучение, ультразвук и т. п.).

Ниже представлен современный метод получения наночастиц золота:

К раствору $HAuCl_4$ в воде добавляют избыток раствора тетраоктиламмония бромида в толуоле. При этом происходит обесцвечивание водной фазы и окрашивание органической. К отделённой органической фазе добавляют тиол (RSH) и раствор боргидрида натрия в воде. Органическая фаза меняет цвет от оранжевого до тёмно-коричневого в пределах нескольких секунд после добавления $NaBH_4$, что свидетельствует об образовании наночастиц золота. Примерно через 24 часа толуол удаляют на роторном испарителе, а полученный твёрдый продукт промывают на фильтре этанолом и гексаном для удаления избытка тиола.

По данным просвечивающей электронной микроскопии можно рассчитать среднее количество атомов золота в одной наночастице. Для расчёта используется модель Леффа, согласно которой наночастицы золота представляются в виде идеальных сфер. Если частица радиусом r состоит из n атомов золота, объём которых считается постоянным, суммарное количество атомов золота, составляющих одну частицу, рассчитывается по следующей формуле:

$$n = \frac{4\pi r^3}{3v_g},$$

где v_g — объём одного атома золота, $v_g = 17\,Å$.

1. Приведите схемы протекающих реакций.

2. Для каких целей используют тетраоктиламмоний бромид, объясните механизм его действия.

3. Какие восстановители можно использовать для получения наночастиц металлов.

4. Каким образом можно влиять на размер образующихся наночастиц.

5. Рассчитайте среднее количество атомов золота, которые входят в состав наночастиц размером 2,2 нм.

5 (**Ионные равновесия**) Навеску кристаллогидрата натриевой соли ортофосфорной кислоты массой 500 мг растворяют в 50 мл 0,1 М серной кислоты. Полученный раствор разбавляют до 100 мл дистиллированной водой. Пробу раствора объёмом 20 мл титруют 0,100 М раствором гидроксида натрия, используя тимолфталеин в качестве индикатора. Расход титранта составил 26,53 мл. В конечной точке титрования pH раствора составил 10,00.

1. Рассчитайте количество (в мольных %) различных протонированных форм титруемого вещества в конце титрования.

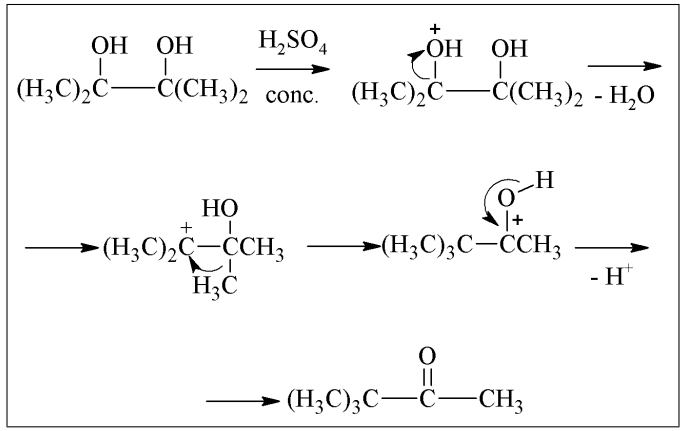
2. Установите стехиометрическую формулу исходной соли.

При расчётах используйте следующие значения констант равновесия между протонированными формами фосфорной кислоты:

$$K_n = \frac{[\mathrm{H}_n\mathrm{PO}_4^{n-3}]}{[\mathrm{PO}_4^{3-}][\mathrm{H}^+]},$$

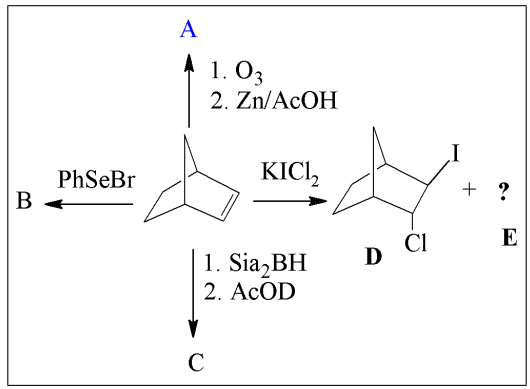
где $\mathrm{p}K_1 = -11{,}70$, $\mathrm{p}K_2 = -18{,}6$, $\mathrm{p}K_3 = -20{,}6$. При расчёте используйте $A_r(\mathrm{Na}) = 23{,}0$ и $A_r(\mathrm{P}) = 31{,}0$.

6 (**Карбокатионные перегруппировки.**) Известно, что карбокатионные перегруппировки часто сопровождают различные химические реакции в органической химии. Наиболее известной является перегруппировка Вагнера — Мейервейна, частным случаем которой является пинакон-пинаколиновая перегруппировка:

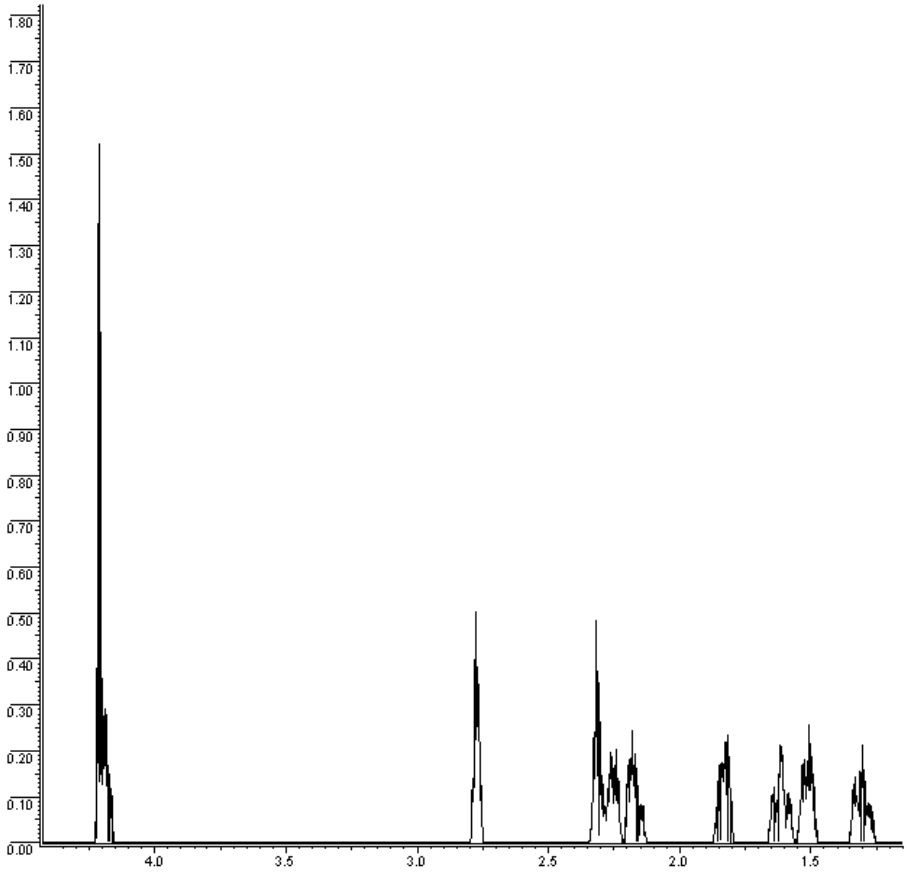


При этом происходит образование более стабильного карбокатиона.

Карбокатионные перегруппировки сопровождают также и другие реакции в органической химии. Например, они нередко встречаются в реакциях электрофильного присоединения, где нуклеофильная C—C связь атакует образующийся карбокатион. Так, при обработке норборнена (бицикло[2,2,1]гептена) дихлороиодатом(I) калия кроме продукта 1,2-присоединения в результате карбокатионной перегруппировки образуется ещё один продукт **E** — изомер соединения **D**:



1. Предложите строение неизвестных продуктов реакции **A**, **B**, **C** и **E**.
2. Предложите механизм образования неизвестного продукта реакции **E**.
3. Какую роль в данной реакции выполняет дихлороиодат(I) калия?
4. Приведите метод синтеза дихлороиодата(I) калия из иодида калия,



Спектр ПМР соединения **E** (растворитель $CDCl_3$)

хлора и брома.

5. Предложите метод синтеза норборнена с использованием реакции Дильса — Альдера.

6. На основании вышесказанного объясните, почему при обработке 2-гидрокси-3-метилбутана раствором бромоводородной кислоты не образуется 2-бром-3-метилбутан, а образуется изомерный ему 2-бром-2-метилбутан.

Экспериментальный тур

1 Проба используемой смеси веществ содержит карбонат кальция и карбонат натрия. Рассчитайте процентный состав (по массе) смеси, опреде-

лив объём выделяющегося при реакции с кислотой диоксида углерода и содержание Ca^{2+}на основании выбранного метода, используя имеющиеся на столе реактивы и оборудование, в том числе сушильный шкаф и муфельную печь.

Методика выполнения эксперимента

С помощью градуированной пробирки вместимостью 10 мл измеряют вместимость нижней (неградуированной) части бюретки. Затем бюретку полностью заполняют раствором хлорида натрия, переворачивают, опускают в сосуд с раствором хлорида натрия и закрепляют бюретку лапкой штатива.

В колбу вместимостью 50 мл наливают раствор серной кислоты. Навеску анализируемой смеси помещают в горлышко колбы. Колбу закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой вводят в бюретку, и стряхивают навеску в раствор кислоты.

С помощью бюретки измеряют объём образовавшегося диоксида углерода.

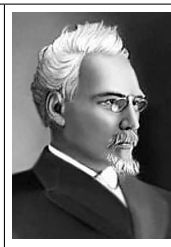
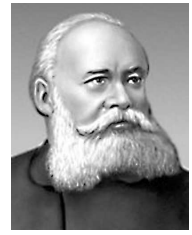
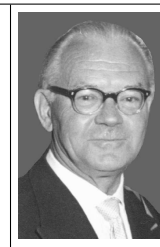
Образовавшийся осадок сульфата кальция отфильтровывают, сушат и взвешивают.

Произведите соответствующие расчёты.

Решения

Теоретический тур

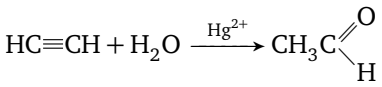
1 1.

				
Е. Е. Вагнер	Е. Д. Кори	М. Г. Кучеров	В. В. Марковников	Г. Виттиг

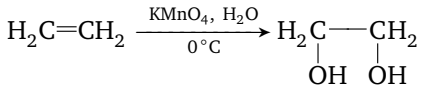
2. Правило Марковникова:

$$H_3C{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow H_3C{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

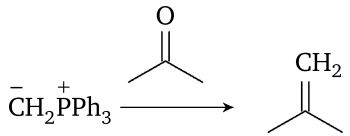
Реакция М. Г. Кучерова:



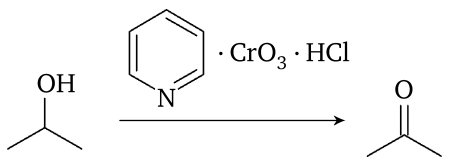
Реакция Е. Е. Вагнера:



Реакция Г. Виттига:



Использование реагента Кори:



3.

2 Приведём один из возможных вариантов решения.

1. **A** — Pb, **B** — PbO, **C** — Pb_3O_4, **D** — CH_3COOH, **E** — $(CH_3COO)_2Pb*3H_2O$, **F** — H_2O, **G** — CH_3COCH_3.

2.

$$2Pb + O_2 \rightarrow 2PbO,$$

$$3PbO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Pb_3O_4,$$

$$PbO + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2O,$$

$$(CH_3COO)_2Pb \xrightarrow{t,\,^\circ C} PbCO_3 + CH_3COCH_3,$$

$$PbCO_3 \rightarrow CO_2 + PbO.$$

3. Свинцовый сурик — пигмент красителей.

3 1.

№	Элемент	Место открытия	Год открытия	Автор открытия
1	Селен	Швеция	1817	Й. Я. Берцелиус
2	Калий	Великобритания	1807	Г. Дэви
3	Радий	Франция	1902	М. Кюри
4	Фтор	Франция	1886	А. Муассан
5	Рутений	Россия	1844	К. К. Клаус

М. Кюри

А. Муассан

Й. Я. Берцелиус

Г. Дэви

К. К. Клаус

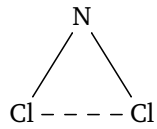
−3	$NH_3,\ NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_3 + H_2O$
−2	$H_2NNH_2,\ \underset{\underset{\|}{O}}{H_2NCNH_2} + NaOCl + 2NaOH \rightarrow N_2H_4 + H_2O + NaCl + Na_2CO_3$
−1	$NH_2OH,\ NO + \frac{3}{2}H_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{Pt,\ C} NH_2OH$
0	$N_2,\ NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$
+1	$N_2O,\ NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O$
+2	$NO,\ 4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$
+3	$N_2O_3,\ NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3$
+4	$NO_2,\ 2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$
+5	$HNO_3,\ 4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$

2. *sp* — HCN, sp^2 — $C_6H_5{-}N{=}CH{-}C_6H_5$, sp^3 — NH_3.

3. Все связи в молекуле NCl_3 одинаковые. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом азота находится в плоскости, образованной тремя атомами хлора. Если атом азота лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды. В первом случае

угол Cl—N—Cl равен 120°, во втором случае этот угол будет отличаться от 120°.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник:



По теореме косинусов

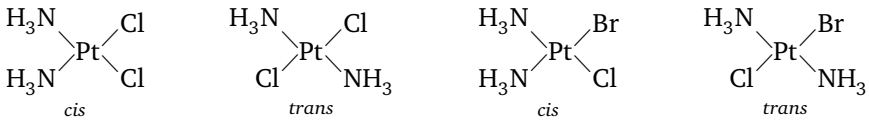
$$r(\mathrm{Cl—Cl})^2 = r(\mathrm{N—Cl})^2 + r(\mathrm{N—Cl})^2 - 2r(\mathrm{N—Cl})^2 \cos(\angle \mathrm{Cl—N—Cl}).$$

Угол Cl—N—Cl равен 107°. Это означает, что молекула представляет собой треугольную пирамиду.

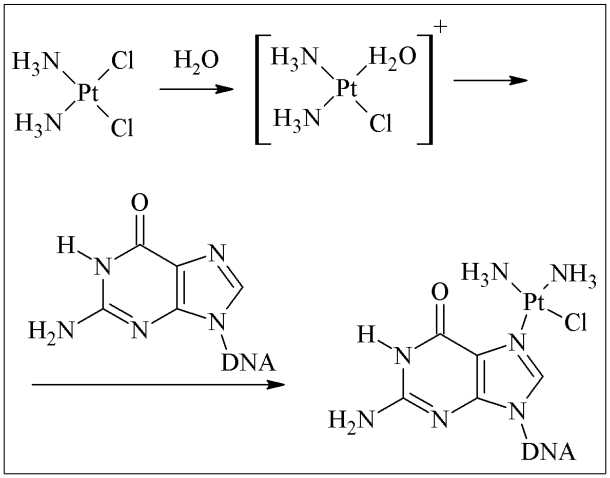
При взаимодействии с водой получаем

$$\mathrm{NF_3} + 2\mathrm{H_2O} \to \mathrm{HNO_2} + 3\mathrm{HF},$$
$$\mathrm{NCl_3} + 3\mathrm{H_2O} \to \mathrm{NH_3} + 3\mathrm{HOCl},$$

4.



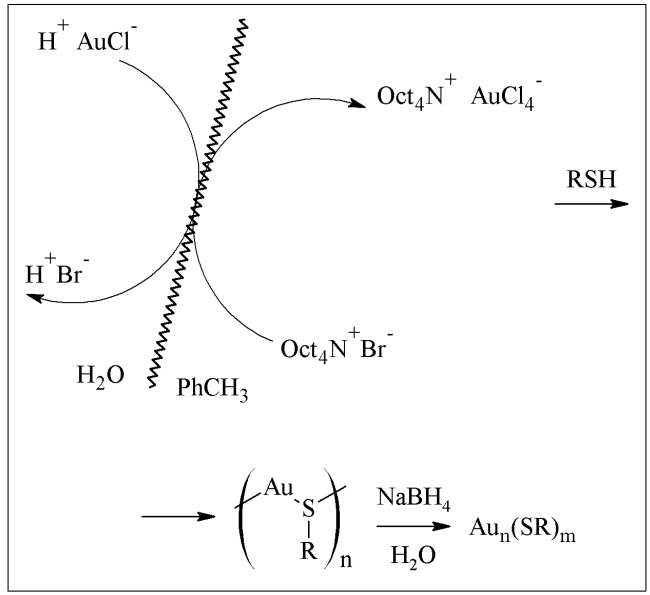
Биологической активностью будет обладать цис-изомер, так как только при таком расположении заместителей возможна одновременная координация двух остатков гуанина ДНК.



4 1.

$$\mathrm{AuCl_4^- + N(C_8H_{17})_4^+(C_6H_5CH_3) \to N(C_8H_{17})_4^+AuCl_4^-(C_6H_5CH_3)},$$
$$m\mathrm{AuCl_4^-(C_6H_5CH_3) + nC_{12}H_{25}SH(C_6H_5CH_3) + 3me^- \to}$$
$$\to 4m\mathrm{Cl^-} + [\mathrm{Au}_m(\mathrm{C_{12}H_{25}SH})_n](\mathrm{C_6H_5CH_3}).$$

2. Тетраоктиламмоний бромид является катализатором межфазного переноса между органической (толуол) и водной фазами. Наличие гидрофобных углеводородных радикалов способствует переносу ионов из воды в толуол; с другой стороны, ионная природа аммонийной соли делает её растворимой в воде:



3. Для получения наночастиц золота возможно использовать цитрат натрия, трифенилфосфин, фосфор и другие восстанавливающие реагенты.

4. На размер наночастиц влияют следующие факторы — изменение соотношения концентраций исходной соли и восстанавливающего реагента, температура и др.

5. Радиус одной наночастицы 11 Å. Подставляя в формулу это значение, получаем, что ~ 328 атомов золота составляют одну наночастицу.

5 1. $[H_3PO_4] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [PO_4^{3-}] = T_{\text{const}}$;
$[H^+] = 10^{-10}$ моль/л; $[H_3PO_4] = 1$ моль/л;
$[PO_4^{3-}] = (K_3[H^+]^3)^{-1} = 2{,}5 \cdot 10^9$ моль/л $= 1{,}955\,\%$ (мольные);
$[HPO_4^{2-}] = K_1[PO_4^{3-}][H^+] = 1{,}25 \cdot 10^{10}$ моль/л $= 97{,}97\,\%$ (мольные);
$[H_2PO_4^-] = K_2[PO_4^{3-}][H^+]^2 = 1 \cdot 10^8$ моль/л $= 0{,}078\,\%$ (мольные).

2. $Na_{3-n}(H_nPO_4) \cdot mH_2O$ $(n = 1, 2, 3)$.

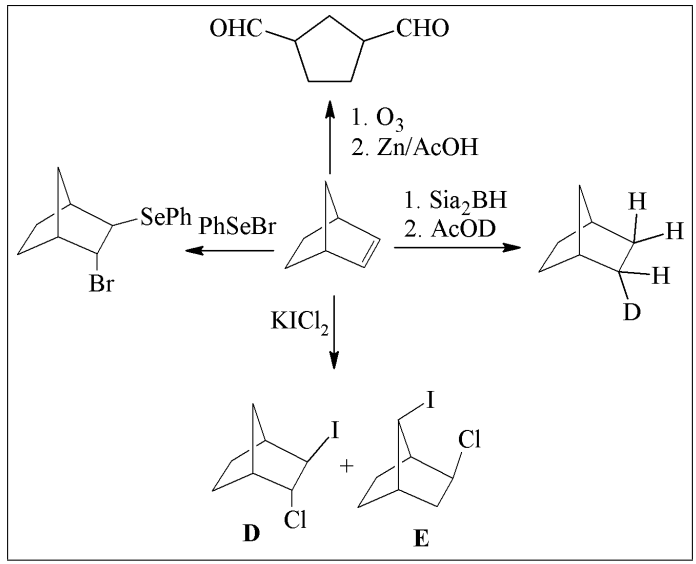
Оттитрованный раствор содержит 100 мг (y моль) соли и 1,00 ммоль серной кислоты;

$$2 + (n - 0{,}9797 - 2 \cdot 0{,}00078)y = 2{,}653.$$

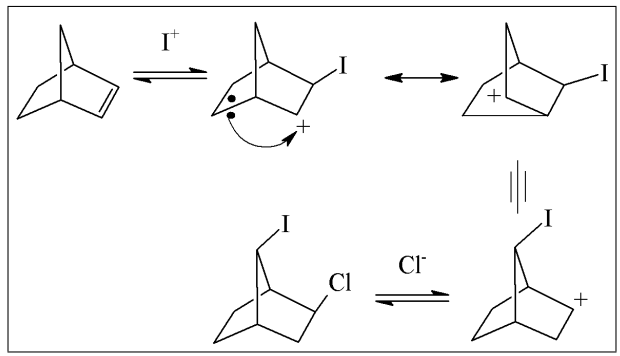
Так как $y = \dfrac{100}{M}$ (в молях), но M не более 120 г/моль, единственное решение: $n = 2$ и $M = 156$ г/моль, $m = 2$ и формула соли $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$.

6

1.

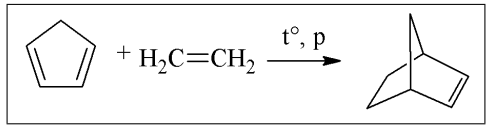


2.

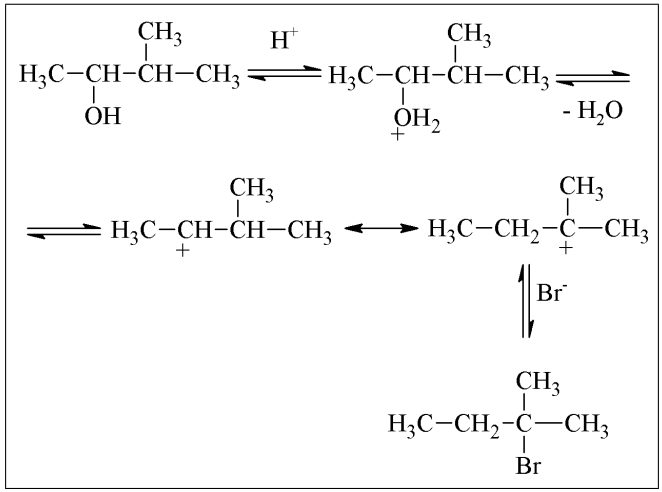


3. Дихлороиодат калия является синтетическим эквивалентом ICl.
4. $KI + Br_2 \rightarrow KIBr_2$, $KI + 2Cl_2 \rightarrow KICl_4$, $KIBr_2 + KICl_4 \rightarrow 2KICl_2 + Br_2$.

5.


+ H2C=CH2
t°, p

6.


CH3
H3C–CH–CH–CH3
OH
H+
CH3
H3C–CH–CH–CH3
OH2
+
- H2O
CH3
H3C–CH–CH–CH3
+
H3C–CH2–C–CH3
+
Br-
CH3
H3C–CH2–C–CH3
Br

Туймаада-2009

Задачи

Теоретический тур

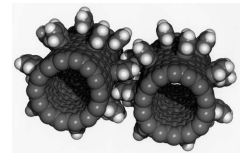
Старшая лига

1 (**Минералы и их химические формулы**) Республика Саха (Якутия) является одним из самых богатых регионов России. Якутия занимает первое место в стране по добыче алмазов, сурьмы, олова и второе — по добыче золота. Интенсивно ведётся разработка месторождений природного газа, нефти и угля. В Якутии встречаются широко распространённые минералы: гипс, мрамор, кварц, галит, кальцит и т. д. Среди них есть минералы очень редкие, даже уникальные, найденные только в Якутии.

Приведите соответствие между минералом и его химическим составом.

Алмаз	SiO_2
Хромдиопсид (Якутский изумруд)	$(K, Na)_5(Ca, Ba, Sr)_8[Si_6O_{15}]_2[Si_6O_{16}](OH, F)$
Цеолит	$CaMgSi_2O_6$ (с примесью хрома)
Горный хрусталь	$Fe_2O_3 * FeO$
Магнетит	$CuCO_3 * Cu(OH)_2$
Чароит	C
Малахит	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
Хризолит	$Na_2KAl_3Si_{15}O_{36} * 8H_2O$
Рубин	Al_2O_3
Изумруд	$Be_3(Al, Cr)_2Si_6O_{18}$

2 (**Наночастицы металлов**) Палладий не только драгоценный металл, но и высокоэффективный катализатор, применяемый, например, в процессах каталитического окисления CO до углекислого газа в выхлопных газах автомобилей. Известно, что каталитические свойства может проявлять палладий, находящийся в виде наночастиц.



1. Сколько наночастиц состава Pd_8 можно получить из 2,5 см^3 металла, если плотность палладия составляет 19,32 г/см^3?
2. Приведите пример по одной неорганической и органической реакции, где палладий используется в качестве катализатора.
3. Предложите метод получения наночастиц палладия.
4. В каких областях науки и техники паладдий находит применение?

3 (**Координационные соединения**) Нобелевский лауреат Альфред Вернер — создатель учения о комплексных соединениях. Он впервые ввёл представление об изомерии комплексов и предложил понятие «координационное число», которое для многих переходных металлов равно 6.

А. Вернером были исследованы шесть комплексов кобальта **А**–**Е** общей формулы $Co(NH_3)_xCl_3$. Комплексы имели следующую окраску: **А** — тёмно-зелёный, **Б** — фиолетовый, **В** — вишнёвый, **Г** — золотисто-жёлтый, **Д** — светло-зелёный, **Е** — синеватый. Для всех комплексов было проведено гравиметрическое определение хлора в свежеприготовленных водных растворах. Масса высушенных осадков хлорида серебра составила: для образцов комплексов **А** и **Б** — 0,449 г, для **В** — 0,898 г, для **Г** — 1,347 г, комплексы **Д** и **Е** осадка хлорида серебра не образуют. Исходные образцы комплексов **А**–**Е**, взятые для анализа, имели одинаковую массу.

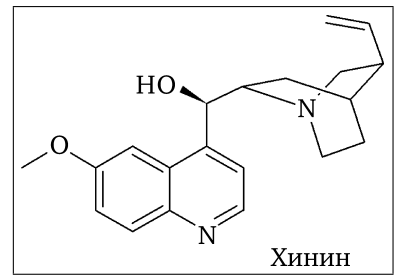
1. Объясните количественные результаты гравиметрического анализа.
2. Определите количественный состав комплексов **А**–**Е**.
3. Приведите возможные пространственные структуры комплексов **А**–**Е**.

(**Антисептический раствор**) Антисептический раствор, предназначенный для санитарной обработки, содержит смесь муравьиной и пропионовой кислоты. Для приготовления антисептического раствора лаборант смешал имеющиеся у него водные растворы указанных кислот и получил 1,5 л смеси, содержащей по 0,3 моль каждой из них. Любопытно, что оба

исходных раствора имели одинаковое значение pH и после смешивания растворов величина pH не изменилась.

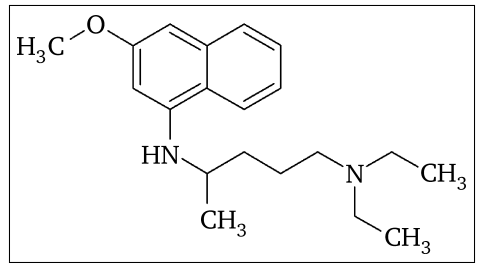
1. Каково значение pH исходных смесей? Константы кислотности для муравьиной и пропионовой кислоты равны соответственно $1{,}77 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}34 \cdot 10^{-5}$.
2. Каковы концентрации кислот в исходных растворах до сливания?
3. В каких объёмных соотношениях были слиты исходные растворы?
4. Определите степень диссоциации кислот в исходных растворах и в смеси. Объясните полученный результат.
5. Какой объём воды следует добавить к этой смеси, для того чтобы степень диссоциации муравьиной кислоты увеличилась в 2 раза.

5 (**Антималярийные препараты**) Важное место среди противопаразитарных средств занимают производные хинолина. Так, наиболее известным и эффективным средством борьбы против всех видов малярийного плазмодия является хинин — алкалоид коры хинного дерева. Его кора использовалась для лечения малярии ещё в XVII веке. Первым синтетическим противомалярийным средством был плазмохин.

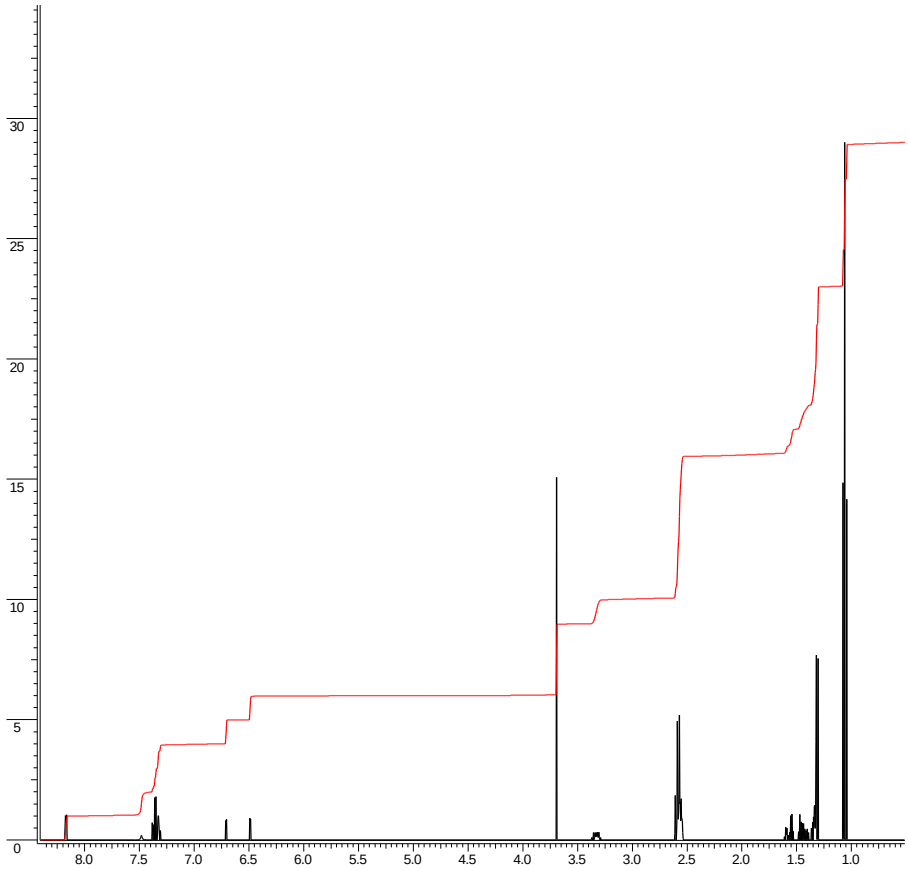


Хинин

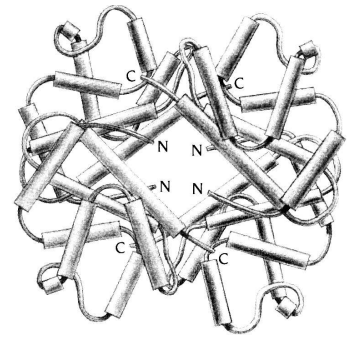
1. Расшифруйте цепочку получения препарата плазмохина.
2. Для спектра ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 400 МГц) плазмохина, проведите отнесение сигналов протонов.



3. Приведите три уравнения реакций, характеризующие химические свойства хинина.



6 (**Пептиды: синтез и определение последовательности аминокислот**)

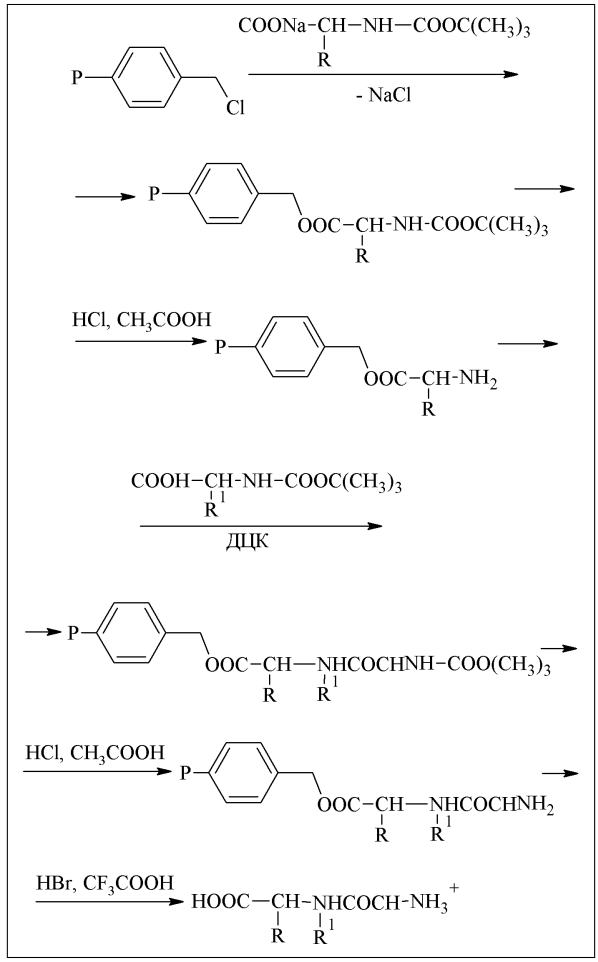


Пептидный синтез. Пептиды заданного строения не удаётся получать прямой конденсацией а-аминокарбоновых кислот, так как уже при реакции двух различных альфа-аминокислот могут быть получены четыре различных дипептида. Поэтому аминогруппу одной а-аминокислоты и карбоксильную группу другой аминокислоты необходимо временно блокировать защитными группами. Кроме того, требуется активация карбоксильной группы, которая должна вступить в образование пептидной связи, так как карбоновые кислоты реагируют обычно с аминами только с образованием солей. Условия проведения реакций должны быть выбраны таким образом, чтобы исключить рацемизацию.

Изящный метод синтеза пептидов был разработан Меррифилдом в 1963 году с использованием твердофазных носителей. Для этого берут сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий хлорметильные группы. Носитель помещают в обычную хроматографическую колонку. Через колонку пропускают раствор соли N-(третбутилоксикарбонил)-а-аминокислоты, которая при этом химически связывается с поверхностью носителя. После снятия защитной группы с помощью дициклогексилкарбодиимида (ДЦК) проводят конденсацию со второй N-защищённой аминокислотой. Многократное повторение отдельных стадий пептидного синтеза позволяет получить пептид заданного строения, фиксированного на поверхности носителя. В заключение полученный пептид отщепляют от полимерной матрицы с помощью раствора бромоводорода в трифторуксусной кислоте.

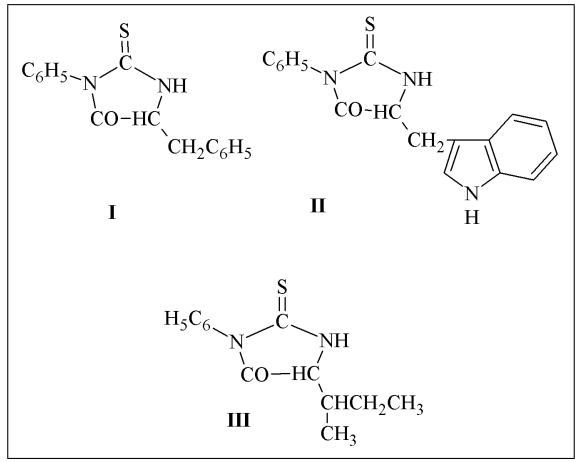
Определение последовательности. Метод определения первичной структуры белков и пептидов, предложенный П. Эдманом в 1950 году, основан на последовательном расщеплении пептидных связей (начиная с N-конца молекулы) действием фенилизотиоцианата.

Реакцию проводят при pH 9 и температуре 40 °C, в результате образуется производное 2-анилино-5-тиазолинона и белок (пептид), укороченный на один остаток аминокислоты. Относительно неустойчивое производное (2-анилино-5-тиазолинон) непригодно для идентификации аминокислоты. Оно может быть превращено в изомерный 1-фенилимидазолидин (тиогидантоин) при нагревании в кислой среде. Анализ аминокислотной последовательности пептидов и белков этим методом проводят как вручную, так и в автоматическом режиме с помощью секвенатора. При работе вручную используются различные методы, например метод прямой



идентификации тиогидантоиновых производных (полученное соединение может быть идентифицировано при помощи хроматографии) или метод Эдмана в сочетании с дансилированием. Суть метода состоит в том, что после каждого цикла отщепления N-концевой аминокислоты в виде тиогидантоинового производного вновь открывшуюся аминокислоту определяют при помощи реакции небольшой части пептида с дансилхлоридом, затем оставшуюся часть пептида подвергают дальнейшему расщеплению по методу Эдмана.

1. Напишите формулу трипептида и назовите его, если при его деградации получены фенилтиогидантоиновые производные в следующей последовательности:



2. Напишите уравнения реакций, протекающие при последовательной деградации трипептида.

3. Приведите схему твердофазного синтеза трипептида из соответствующих аминокислот и необходимых реагентов.

4. Подробно опишите стадии определения последовательности аминокислот в трипептиде с использованием метода Эдмана с дансилированием.

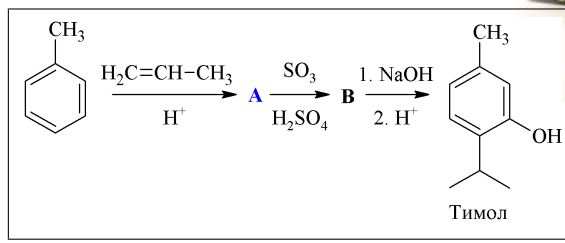
5. Приведите пример пептидов (белков), имеющие важное биологическое значение.

Младшая лига

Задачи 1, 2, 3 и 4 — см. задачи 1, 2, 3 и 4 старшей лиги.

5 (**Адреноблокаторы ряда фенола**) Производные фенола широко используются в медицинской практике для стерилизации инструментов, белья и др. Тимол имеет малую токсичность, поэтому применяется не только наружно, но и внутрь при заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

1. Расшифруйте схему получения тимола. Приведите структурные формулы неизвестных веществ.



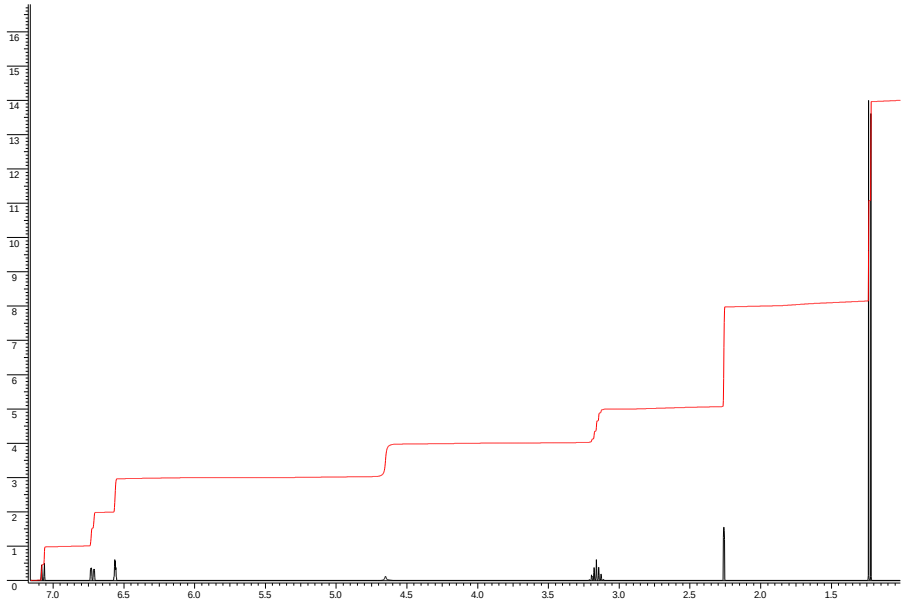
2. Дайте названия механизмов протекающих реакций. Объясните причину образования исключительно одного изомера на стадии превращения вещества **A** в вещество **B**.

3. Для спектра ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 400 МГц) кумола проведите отнесение сигналов протонов.

4. Приведите три уравнения химических реакций, характеризующие свойства тимола.

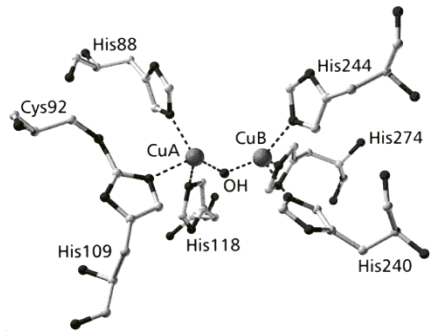
6 (**Химия соединений меди(I), или как дышат моллюски?**) Соединения меди широко распространены как в животном, так и в растительном мире. Среди большинства металлоферментов большую роль играют медьсодержащие металлоферменты, атом меди в их активном центре связан с такими донорными атомами, как азот (гистидин), сера (метионин и цистеин), и иногда с атомом кислорода (тирозин).

Гемоцианин — дыхательный пигмент гемолимфы некоторых беспозвоночных животных — привлекает большое внимание учёных с конца 1980-х годов и в настоящее время уже достаточно хорошо изучен. В его состав входят два атома меди, которые связываются с кислородом. При связывании с кислородом бесцветный центр, содержащий ионы Cu(I), переходит в голубой, содержащий Cu(II), этим и объясняется синий цвет крови большинства моллюсков и некоторых ви-



дов членистоногих. Данный фермент обеспечивает транспорт кислорода в крови, его функции аналогичны функциям гемоглобина.

Активный центр белка содержит два близко расположенных друг к другу катиона меди ($d_{\text{Cu–Cu}} = 3{,}6\,\text{Å}$), которые связаны в структуре белка шестью атомами азота имидазольных колец гистидиновых остатков двух разных цепей, а также кислородом гидроксильной группы:



1. В отличии от соединений меди(I), присутствующих в биообъектах, существует ограниченное число устойчивых неорганичеких соединений

меди(I). Продолжите схемы реакций получения и свойств соединений меди(I), приведите уравнения реакций:

1. $CuSO_4 + NaCN \rightarrow$
2. $C_3H_4 + Cu(NH_3)_2Cl \rightarrow$
3. $Cu + CuCl_2 \rightarrow$
4. $Cu(OH)_2 + CH_3CHO \rightarrow$
5. $CuCl + P(C_6H_5)_3 \rightarrow$
6. $CuBr_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$
7. $CuI_2 \rightarrow$
8. $Cu_2(CH_3COO)_4 + C_3H_4 \rightarrow$

2. По данным приведённого рентгеноструктурного анализа, какова геометрия ионов меди?

3. В какой степени окисления находятся ионы меди в данном ферменте? Схематично изобразите продукт взаимодействия активного центра гемоцианина с кислородом. Опишите механизм транспорта кислорода ферментом.

Экспериментальный тур

Даны пронумерованные пробирки с растворами HCl ($\omega \approx 15\,\%$), $SbCl_3$, $BaCl_2$, $ZnSO_4$, NaOH, $Na_2S_2O_3$, $AgNO_3$. Используя только эти растворы, определите, какие вещества находятся в пробирках. Напишите уравнения химических реакций.

Определите содержание сурьмы в исследуемой пробе броматометрическим методом. Рассчитайте общее количество сурьмы в навеске и её процентное содержание.

Определите характер определяемого вещества и докажите соответствующими реакциями.

***Реактивы*:** бромат калия ($c \approx 0{,}1$ моль/л), соляная кислота концентрированная ($\rho = 1{,}19$ г/см^3), индикатор метиловый оранжевый, вода дистиллированная.

***Оборудование*:** штатив с пробирками, бюретка на 25 мл, колбы мерные (на 100 мл) и конические, пипетка Мора на 10 мл, мерные стаканы, плитка.

Определение сурьмы броматометрическим методом

Броматометрия является одним из методов редоксиметрии, в котором используются реакции окисления бромат-ионом BrO_3^-. В этих реакциях бромат восстанавливается до бромида:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O.$$

Восстановление BrO_3^- до Br^- происходит при участии H^+-ионов, поэтому для проведения реакции требуется создать кислую среду.

Бромат калия является сильным окислителем ($E^0 = +1{,}45$ В), тем не менее скорость реакции окисления им недостаточно велика. Для ускорения реакции титрование ведут в нагретом и сильнокислом растворе.

При титровании BrO_3^--ионы восстанавливаются до Br^--ионов, которые в тот момент, когда в растворе появляется небольшой избыток бромата, сейчас же реагируют с ним:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O.$$

Образовавшийся при этом свободный бром окрашивает раствор в бледно-жёлтый цвет. В броматометрии чаще всего применяют кислотно-основные индикаторы: метиловый оранжевый и метиловый красный. Окисление метилового оранжевого является процессом необратимым, поэтому к концу титрования необходимо прибавить ещё несколько капель индикатора.

Броматометрический метод особенно удобен для определения мышьяк(III) и сурьмы(III).

Определение сурьмы. Если раствор, содержащий сурьму(III), титровать раствором $KBrO_3$ в присутствии HCl, то происходит следующая реакция:

$$KBrO_3 + 3SbCl_3 + 6HCl \rightarrow KBr + 3SbCl_5 + 3H_2O,$$

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightarrow Br^- + 3H_2O,$$

$$Sb^{3+} - 2e \rightarrow Sb^{5+},$$

$$M_э = \frac{121{,}75}{2} = 60{,}88.$$

Ход работы. Берут навеску исследуемого вещества хлорида сурьмы(III) $SbCl_3$ ($m = \frac{C(\frac{1}{2}X)M_э V}{1000}$) и растворяют её в мерной колбе ёмкостью 100 мл подкислённой водой ($\frac{1}{3}$ часть HCl). Гидролиз протекает энергично до оксохлорида сурьмы, но обратимо;

$$SbCl_3 + HOH \longleftrightarrow SbOCl\downarrow + 2HCl.$$

Аликвотную часть (25,00 мл) раствора разбавляют в конической колбе до 100 мл дистиллированной водой, прибавляют 15 мл концентрированной HCl ($p = 1{,}19$ г/см^3) и нагревают до $\sim 70^\circ$C. Прибавив 2–3 капли метилового оранжевого, оттитровывают рабочим раствором $KBrO_3$. К концу титрования, когда окраска раствора станет бледнее, прибавляют ещё несколько капель индикатора и продолжают титрование до резкой перемены окраски.

При повторном титровании приливают из бюретки сначала на 0,5–1 мл раствора $KBrO_3$ меньше, чем было израсходовано при первом ориентировочном титровании, снова подогревают раствор до $\sim 70^\circ$C и только после этого прибавляют индикатор. Медленно оттитровывают раствор до обесцвечивания индикатора.

Решения

Теоретический тур

Старшая лига

1

Алмаз	C
Хромдиопсид (Якутский изумруд)	$CaMgSi_2O_6$ (с примесью хрома)
Цеолит	$Na_2KAl_3Si_{15}O_{36} * 8H_2O$
Горный хрусталь	SiO_2
Магнетит	$Fe_2O_3 * FeO$
Чароит	$(K, Na)_5(Ca, Ba, Sr)_8[Si_6O_{15}]_2[Si_6O_{16}](OH, F)$
Малахит	$CuCO_3 * Cu(OH)_2$
Хризолит	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
Рубин	Al_2O_3
Изумруд	$Be_3(Al, Cr)_2Si_6O_{18}$

2 1. Наночастица — объект сфероидальной формы с размером от 1 до 100 нм (1 нм $= 10^{-9}$ м). Уникальность свойств наночастиц металлов объясняется присутствием большого числа атомов металла на поверхности (с уменьшением размера наночастицы число атомов на поверхности увеличивается).

$$m = \rho V = 12{,}02 \text{ г/см}^3 \cdot 4{,}5 \text{ см}^3 = 54{,}09 \text{ г};$$

$\nu = \frac{m}{M} = 0{,}510$ моль;

$N_{Pd8} = \frac{N_A \nu}{8} = 3{,}84 \cdot 10^{22}$ частиц.

2. Катализатор в реакциях гидрирования (например, непредельных соединений), кросс-сочетания, окисление оксида серы(IV) до оксида серы(VI).

3. Наночастицы палладия могут быть получены из солей палладия(II) путём восстановления комплексными гидридами металлов или различными физическими методами (диспергирование).

4. Палладий используется для хранения водорода, в фотографических процессах, а также при изготовлении ювелирных изделий.

3 1. Образование осадка хлорида серебра при гравиметрическом определении хлора свидетельствует о наличии в составе комплексов ионов хлора. Следовательно, комплексы **А**, **Б**, **В** и **Г** имеют во внешней сфере ионы хлора, а в комплексах **Д** и **Е** ионы хлора во внешней сфере отсутствуют, то есть эти два комплекса незаряжены. Поскольку массы AgCl в комплексах **А** (**Б**), **В** и **Г** относятся как 1 : 2 : 3 соответственно, можно предположить, что количество ионов хлора на внешней сфере составляет: 1 для комплексов **А** и **Б**, 2 для комплекса **В**, 3 для комплекса **Г**. Тогда остальные атомы хлора находятся во внутренней сфере комплексов.

2. При координационном числе кобальта 6 и общем количестве атомов хлора во всех комплексах 3 можно предположить, что последние имеют следующие составы:

А и **Б** — $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$;

В — $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$;

Г — $[Co(NH_3)_6]Cl_3$;

Д и **Е** — $[Co(NH_3)_3Cl_3]$.

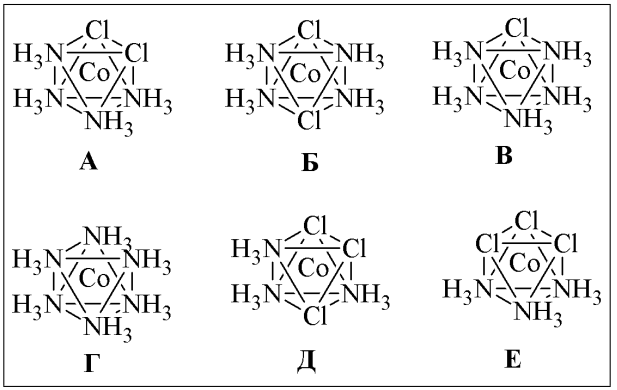
3. Шесть лигандов во внутренней сфере комплексов геометрически могут размещаться в вершинах шестиугольника, тригональной призмы или октаэдра. Методом подбора можно установить, что в случае рассматриваемых комплексов кобальта два изомера состава $[Co(NH_3)_4Cl_2]$ и два изомера состава $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ могут существовать в случае октаэдрической конфигурации.

4 1.

$$HCOOH \leftrightarrow HCOO^- + H^+, \quad C_2H_5COOH \leftrightarrow C_2H_5COO^- + H^+,$$

$$K_1 = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]}, \quad K_2 = \frac{[C_2H_5COO^-][H^+]}{[C_2H_5COOH]},$$

$$[H^+] = [HCOO^-] + [C_2H_5COO^-], \quad [H^+] = K_1 \frac{[HCOO^-]}{[H^+]} + K_2 \frac{[C_2H_5COO^-]}{[H^+]}.$$



Поскольку обе кислоты относятся к слабым, можно заменить равновесные концентрации на исходные, которые равны по условию;

$$c = \frac{\nu}{V} = \frac{0{,}3}{1{,}5} = 0{,}2 \text{ М} \quad \text{и} \quad [\mathrm{H^+}]^2 = K_1 c + K_2 c,$$

откуда

$$[\mathrm{H^+}]^2 = 0{,}2(K_1 + K_2),$$

а

$$[\mathrm{H^+}] = [0{,}2(1{,}77 \cdot 10^{-4} + 1{,}34 \cdot 10^{-5})]^{1/2} = 6{,}17 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$\mathrm{pH} = -\lg[\mathrm{H^+}] = 2{,}21.$$

2. В исходных растворах $[\mathrm{H^+}] = (Kc_0)^{1/2}$.

Для муравьиной кислоты $c_0 = \dfrac{[\mathrm{H^+}]^2}{K_1} = 0{,}215$ М.

Для пропионовой кислоты $c_0 = \dfrac{[\mathrm{H^+}]^2}{K_2} = 2{,}841$ М.

3. Для приготовления смеси было взято V л муравьиной кислоты и $(1{,}5 - V)$ л пропионовой. По условию $V(\mathrm{HCOOH}) = \dfrac{\nu}{c} = \dfrac{0{,}3}{0{,}215} = 1395$ мл. Тогда $V(\mathrm{C_2H_5COOH}) = 1500 - 1395 = 105$ мл.

4. До смешения $\alpha = \left(\dfrac{K}{c}\right)^{1/2}$;

$$\alpha(\mathrm{HCOOH}) = \left(\frac{1{,}77 \cdot 10^{-4}}{0{,}215}\right)^{1/2} = 0{,}0287 \ (2{,}87\,\%),$$

$$\alpha(\mathrm{C_2H_5COOH}) = \frac{1{,}34 \cdot 10^{-5}}{2{,}841} = 0{,}0022 \ (0{,}22\,\%).$$

После смешения степень диссоциации можно найти как отношение $\alpha = \frac{[A^-]}{c_0}$, где $[A^-]$ — концентрация аниона. Поскольку $[A^-] = \frac{K[HA]}{[H^+]} = \frac{Kc_0}{[H^+]}$, имеем $\alpha = \frac{K}{[H^+]}$;

$$\alpha(HCOOH) = \frac{1{,}77 \cdot 10^{-4}}{6{,}17 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0287\ (2{,}87\,\%),$$
$$\alpha(C_2H_5COOH) = \frac{1{,}34 \cdot 10^{-5}}{6{,}17 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0022\ (0{,}22\,\%).$$

Таким образом, видно, что степень диссоциации не изменилась, поскольку не изменилась величина pH.

5. Удвоению степени диссоциации отвечает $\alpha = 2{,}87 \cdot 2 = 5{,}74\,\%$;

$\alpha = \frac{K}{[H^+]}$, откуда $[H^+] = \frac{K}{\alpha} = \frac{1{,}77 \cdot 10^{-4}}{0{,}0574} = 3{,}08 \cdot 10^{-3}$ М.

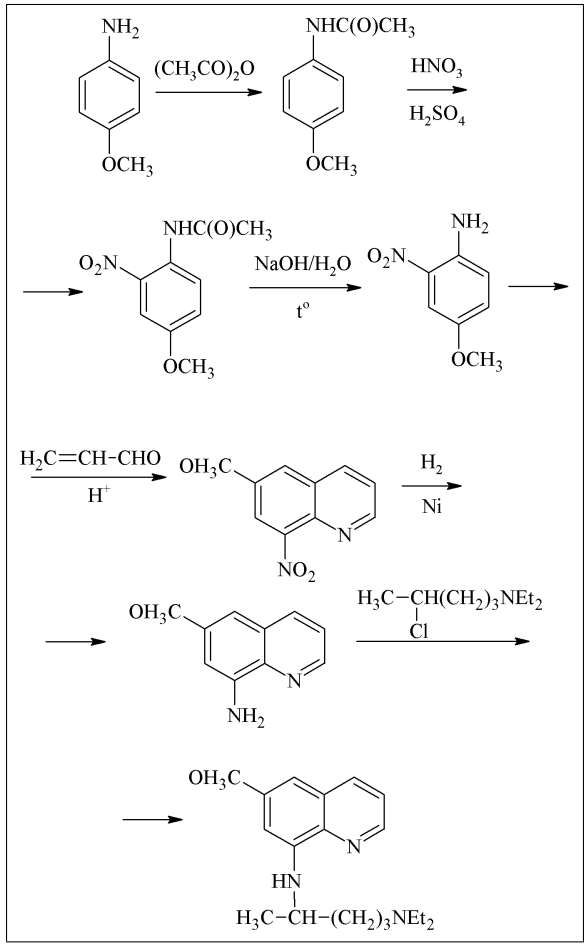
Поскольку $[H^+]^2 = c(K_1 + K_2)$, имеем $c = \frac{[H^+]^2}{K_1 + K_2} = 0{,}050$ М;

$V = \frac{\nu}{c} = \frac{0{,}3}{0{,}050} = 6$ л.

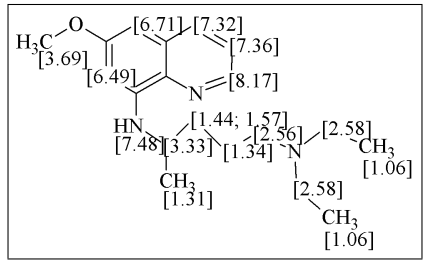
Отсюда объём добавленной воды $6 - 1{,}5 = 4{,}5$ л.

5

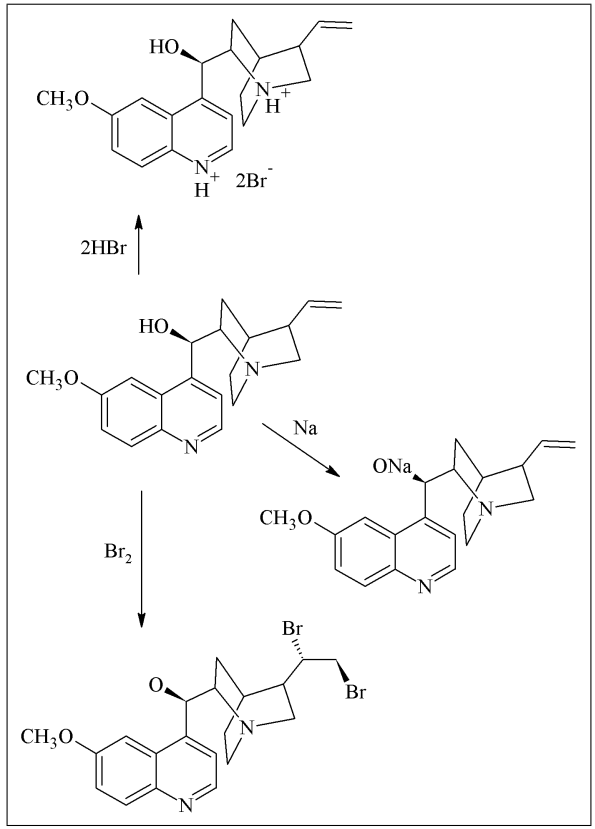
1.


NH2
(CH3CO)2O
NHC(O)CH3
HNO3
H2SO4
OCH3
O2N
NaOH/H2O
t°
H2C=CH-CHO
H+
H2
Ni
N
NO2
NH2
H3C−CH(CH2)3NEt2
Cl
HN
H3C−CH−(CH2)3NEt2

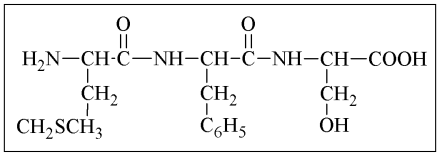
2.

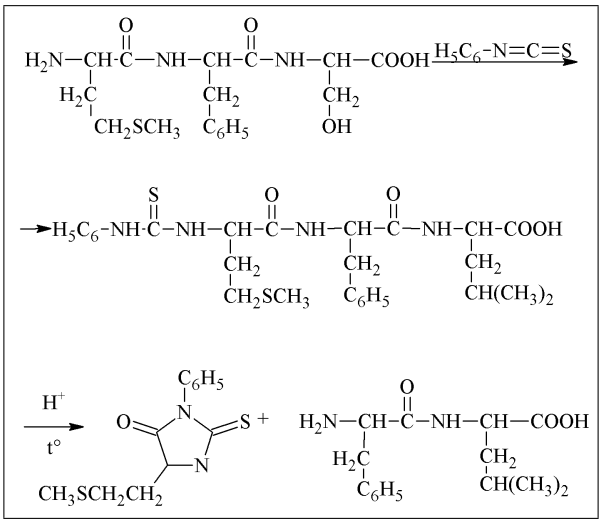

H3C
O
[3.69]
[6.71]
[7.32]
[7.36]
[6.49]
N
[8.17]
HN
[7.48]
[1.44; 1.57]
[3.33]
[2.56]
[1.34]
N
[2.58]
CH3
[1.06]
CH3
[1.31]
[2.58]
CH3
[1.06]

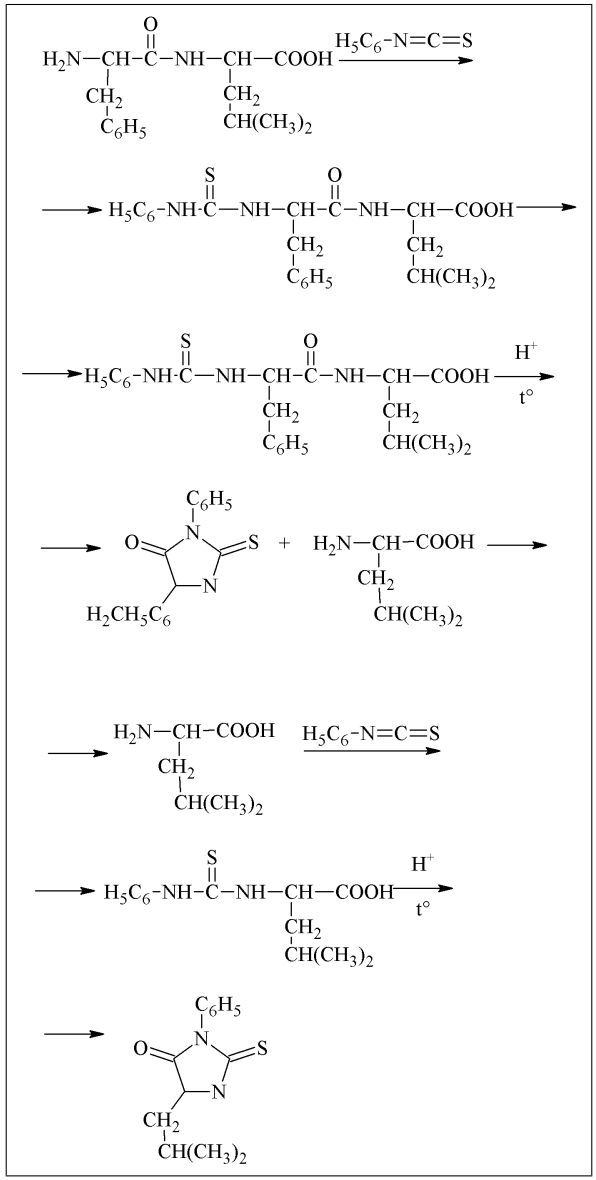
3.


HO
CH3O
N+
H
N+
H
2Br-
2HBr
HO
CH3O
N
N
Na
ONa
CH3O
N
N
Br2
Br
Br
O
CH3O
N
N

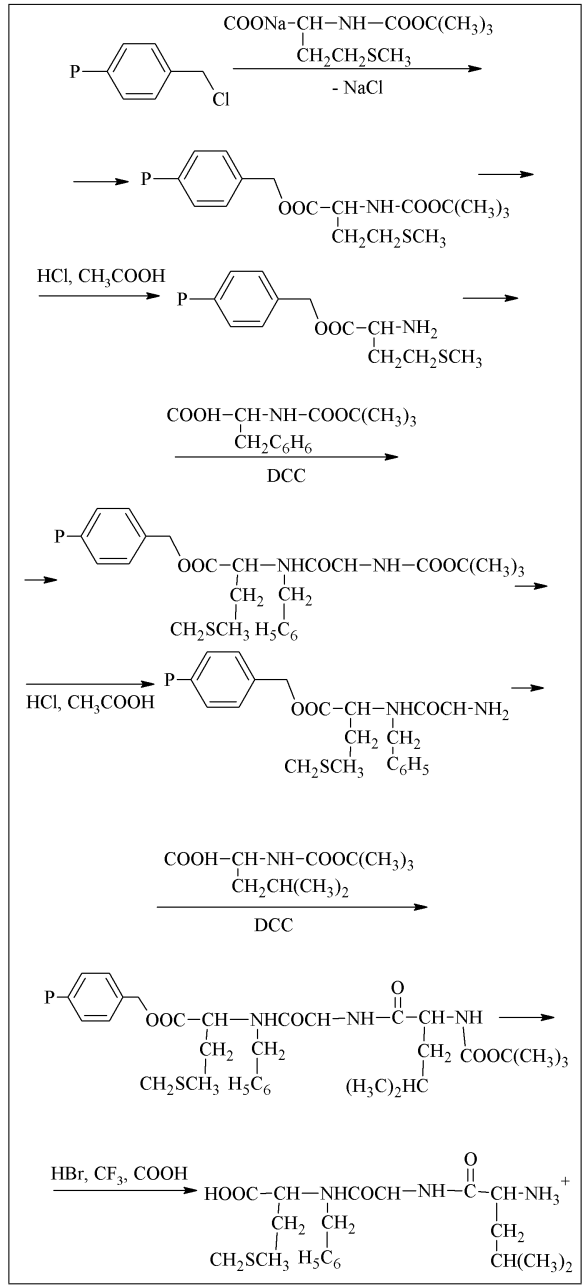
6







Пептидный синтез:



Окситоцин — пептид, гормон гипоталамуса. Обладает слабым антидиуретическим свойстом.

Гемоглобин — белок, ответственный за транспорт кислорода в организме.

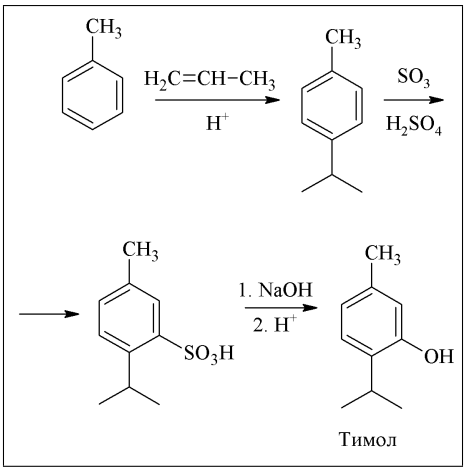
Коллаген и эластин — основные компоненты соединительной ткани.

Младшая лига

Решение задач 1, 2, 3 и 4 — см. решение задач 1, 2, 3 и 4 старшей лиги.

5

1.



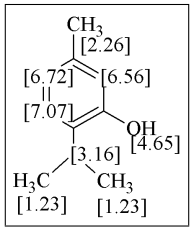
2. Электрофильное замещение.

Электрофильное замещение.

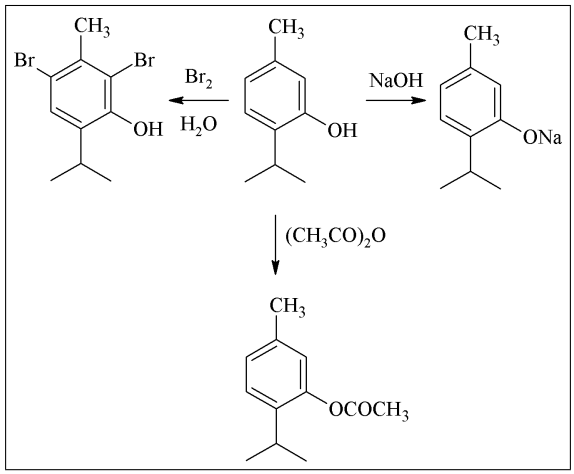
Нуклеофильное замещение.

Изопропильный заместитель обладает более сильным +I (положительным индуктивным) эффектом по сравнению с метильной группой.

3.



4.



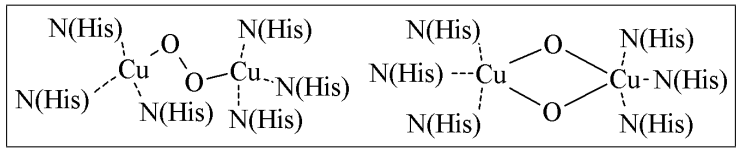
6

1.

1. $CuSO_4 + NaCN \rightarrow 2CuCN + (CN)_2 + 2Na_2SO_4$
2. $C_3H_4 + Cu(NH_3)_2Cl \rightarrow C_3H_3Cu + NH_3 + NH_4Cl$
3. $Cu + CuCl_2 \rightarrow 2CuCl$
4. $Cu(OH)_2 + CH_3CHO \rightarrow 2CuOH + CH_3COOH + H_2O$
5. $CuCl + P(C_6H_5)_3 \rightarrow Cu(P(C_6H_5)_3)Cl$
6. $CuBr_2 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2CuBr + Na_2SO_4 + 2HBr$
7. $CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$
8. $Cu_2(CH_3COO)_4 + C_3H_4 \rightarrow 2CuCOCH_3 + CH_3C{\equiv}C{-}C{\equiv}CCH_3 + 2HOCOCH_3$

2. По данным рентгеноструктурного анализа, оба иона меди имеют искажённую тетраэдрическую конфигурацию.

3. Атомы меди в ферменте гемоцианин находятся в степени окисления +1. При взаимодействии с кислородом, возможно образование аддуктов следующего строения, в котором ионы меди имеют степень окисления +2:



Туймаада-2010

Задачи

Теоретический тур

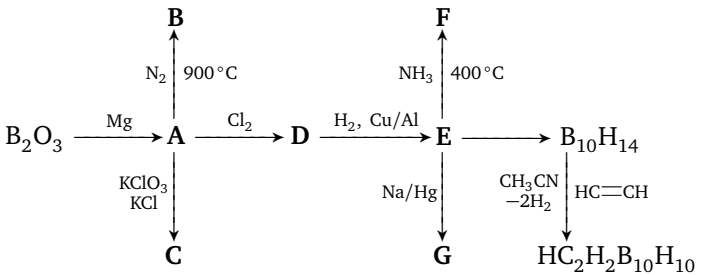
Старшая лига

1 (**Биологически активные соединения**) Ниже приведены брутто-формулы некоторых биологически активных органических соединений. Представьте эти формулы в виде, позволяющем установить *строение* этих соединений.

1) $C_6H_6N_2O$, 2) $C_5H_{11}O_2SN$, 3) $C_5H_5N_5$, 4) $C_5H_{10}O_4$, 5) $C_8H_{11}O_3N$.

2 (**Карбораны**) Карбораны — очень стабильные соединения бора, углерода и водорода, они имеют общую формулу $C_nB_mH_{n+m}$, где все валентные электроны делокализованы и образуют ароматическую систему в объёмных полиэдрических молекулах. Самым популярным представителем карборанов стал *орто*-карборан $B_{10}H_{10}C_2H_2$. Каркас молекулы карборана образован атомами бора и атомами углерода, каждый из которых связан с атомом водорода. Карборан и его производные используют в качестве добавок к твёрдым ракетным топливам, для получения термостойких полимерных материалов и клеевых композиций, при формировании боруглеродных материалов для солнечных батарей, а также для создания препаратов, используемых при нейтронозахватной терапии при лечении злокачественных опухолей.

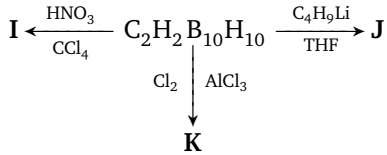
1. Одним из методов получения карборана является следующая цепочка превращений:



Предложите строение неизвестных продуктов реакций **A–H**. Приведите уравнения протекающих реакций.

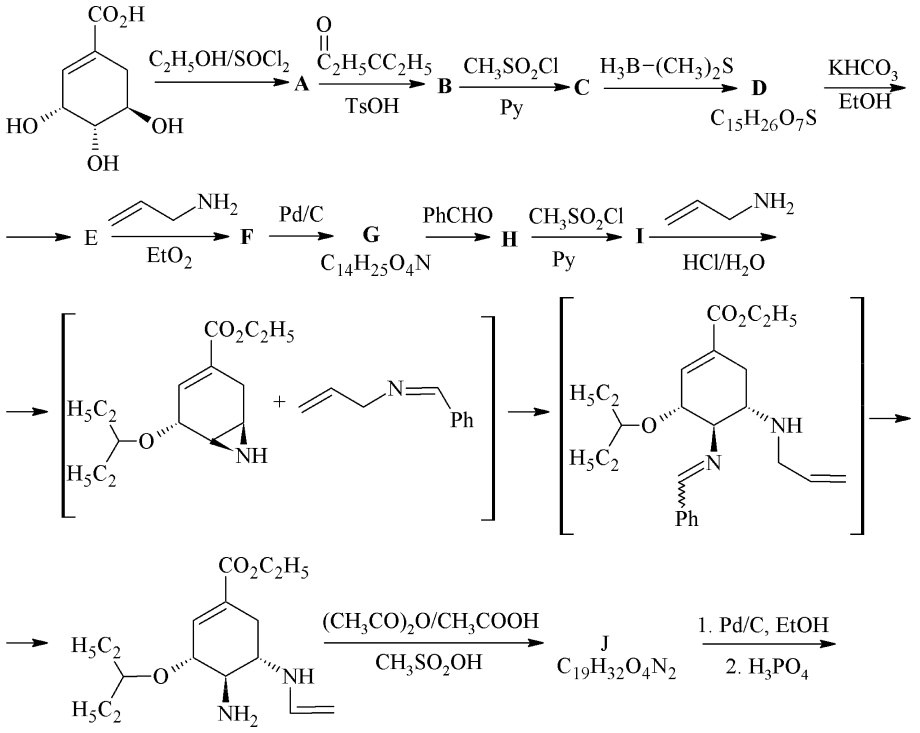
2. Приведите строение молекулы карборана. На каких атомах сосредоточен положительный и отрицательный заряд в данной молекуле?

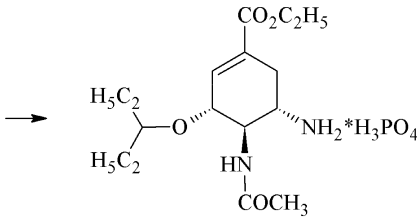
3. Приведите уравнения реакций карборана со следующими реагентами:



3 (**Лечение гриппа H1N1**) **Тамифлю** (озельтамивир) — лекарственный препарат, разработанный для лечения гриппа. Тамифлю является противовирусным средством, относится к группе ингибиторов нейраминидаз. Препараты этой группы действуют непосредственно на частицу вируса гриппа, предотвращая его размножение и распространение в организме.

Расшифруйте приведённую ниже схему синтеза препарата Тамифлю и определите неизвестные промежуточные соединения **A–J**.

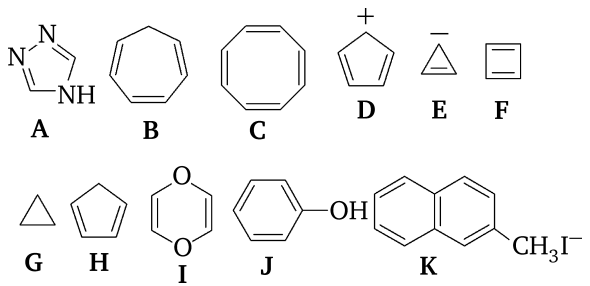




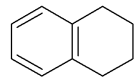
Тамифлю

4. (**Теория Хюккеля**) **Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель** (*Erich Armand Arthur Joseph Hückel*) (1896–1980) — немецкий физик и химик, один из основоположников квантовой химии. В начале 1930-х годов Хюккель опубликовал серию работ, в которых предложил объяснение устойчивости ароматических соединений на основе метода молекулярных орбиталей. Согласно правилу Хюккеля, плоские моноциклические сопряжённые системы с числом π-электронов $4n + 2$ будут ароматическими, а такие же системы с числом электронов $4n$ — антиароматическими. Правило Хюккеля применимо как к заряженным, так и к нейтральным системам; оно объясняет устойчивость циклопентадиенил-аниона и предсказывает устойчивость циклогептатриенил-катиона.

1. Какие из представленных ниже соединений будут являться ароматическими, антиароматическими и неароматическими? Дайте объяснение вашему ответу в соответствии с теорией Хюккеля.



2. Хорошо известно, что из-за эффекта сопряжения при полном гидрировании бензола выделяется значительно меньше энергии, чем при гидрировании трёх изолированных двойных связей, например трёх молекул циклогексена. Определите эту разницу, если известно, что при сгорании 1 моль водорода, циклогексана, циклогексена и бензола выделяется соответственно 286, 3960, 3752 и 3276 кДж теплоты. Используя эти данные, оцените приблизительно теплоту сгорания 1,4-дигидронафталина.



5 (**Соль Цейзе**) В 1827 году датский фармацевт Август Цейзе получил соль, названную впоследствии его именем. С получением соли Цейзе история химии связывает рождение новой отрасли химии.

Синтез проводился следующим образом: в безводном этиловом спирте значительное время кипятилась кислота **A**, состоящая только из водорода (0,595 % по массе), хлора (41,84 % по массе) и ещё одного элемента **X** (на один атом **X** в данной кислоте приходится 4 атома хлора). В ходе кипячения наблюдалось выделение летучего водородного соединения, содержащего 2,76 % водорода (по массе). По окончании кипячения к полученному раствору прибавляли насыщенный раствор хлорида калия в безводном этаноле, после чего наблюдалось образование светло-жёлтого осадка соли Цейзе (соединение **B**).

Аккуратное нагревание соли Цейзе в инертной атмосфере приводит к выделению воды, причём потеря массы при этом составляет 4,656 %, и образуется безводная соль **C**. Дальнейшее нагревание **C** в атмосфере инертного газа приводит к выделению углеводорода **D** с молярной массой, равной 28 г/моль. На 1,000 г вещества **C** выделяется 0,0761 г **D** и образуется красно-коричневый порошкообразный неорганический полимер **E**. Из порошка **E**, оставшегося после прокаливания 1,000 г **C**, можно выделить 0,1061 г калия, 0,5293 г простого вещества, состоящего из элемента **X**, и 0,2885 г хлора.

1. Определите состав веществ **A**–**E**, запишите структурную формулу соли **C**.

2. Запишите суммарное уравнение получения соли Цейзе (по методике Цейзе).

3. Какая отрасль химии считает своим «днём рождения» синтез соли Цейзе?

4. Приведите структурные формулы и реакции получения ещё двух веществ, являющихся предметом изучения данной отрасли химии, укажите области их применения.

6 (**Абсорбционная молекулярная спектроскопия**) Абсорбционная молекулярная спектроскопия является эффективным методом изучения химических равновесий в растворах. Если спектры поглощения молекулярной и ионизированной форм заметно отличаются между собой, то, измеряя светопоглощение и pH растворов этой кислоты, можно определить константу её диссоциации. Определение констант равновесий основыва-

ется на использовании трёх законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей.

Стандартная методика определения константы диссоциации слабой кислоты включает в себя следующие этапы:

- получение спектров поглощения молекулярной и ионизированной форм слабой кислоты и выбор рабочей длины волны;
- измерение значений pH и оптических плотностей (для выбранной длины волны) серии эквимолярных растворов слабой кислоты, содержащих различные количества молекулярной и ионизированной форм;
- расчёт значения константы диссоциации по результатам pH-метрических и спектрофотометрических измерений.

Описанный способ применим и для определения констант ступенчатой диссоциации многопротонной кислоты, если они отличаются между собой не менее чем на четыре порядка ($\frac{K_{a_i}}{K_{a_{i+1}}} \geqslant 10^4$).

Тимоловый синий — слабая двухпротонная кислота. При изменении кислотности его водных растворов в интервале pH от 1 до 10 его окраска изменяется дважды — из красной в жёлтую при pH 1,2–2,8 (в этой области pH отщепляется первый протон) и из жёлтой в синюю при pH 8,0–9,6 (в этой области pH отщепляется второй протон). Изучение спектров поглощения тимолового синего в нейтральной и слабощелочной средах позволяет определить константу его кислотной диссоциации по второй ступени — K_{a_2}.

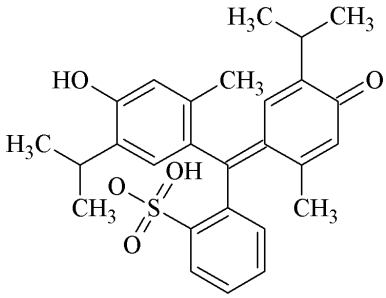


Рис. 1. Структурная формула тимолового синего

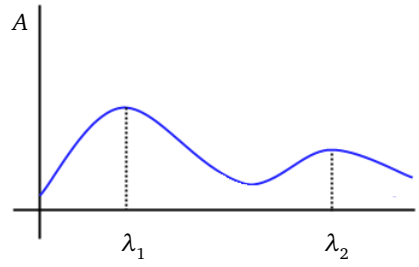


Рис. 2. Спектр поглощения раствора тимолового синего при pH = 8,69

1. Чьи имена носят основной закон светопоглощения и закон аддитивности оптических плотностей? Напишите, в чём заключаются эти законы. Запишите основной закон светопоглощения в виде формулы,

Таблица 1

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH раствора	11,39	10,87	9,62	9,45	9,16	9,13	8,98	8,7	6,86	6,61
$A_{\text{раствора}}$ ($\lambda = 598{,}5$ нм)	0,97	0,95	0,62	0,49	0,40	0,36	0,33	0,22	0,02	0,01
$K_{a_{2i}}$	—	—							—	—

связывающей оптическую плотность раствора, толщину поглощающего слоя и концентрацию поглощающего вещества.

2. На рис. 2 представлен спектр поглощения раствора тимолового синего при pH = 8,69. Сопоставьте полосы поглощения форм HA^- и A^{2-} с приведёнными на рис. 2 длинами волн λ_1 и λ_2 ($\lambda_2 > \lambda_1$). Схематично изобразите на одном рисунке, как изменится спектр поглощения эквимолярного раствора тимолового синего при переходе к pH = 9,62. Объясните изменения в форме спектра.

3. Для вашего рисунка выберите оптимальную длину волны для дальнейших измерений оптической плотности серии эквимолярных растворов слабой кислоты, содержащих различные количества форм HA^- и A^{2-}. Объясните свой выбор.

4. На основании закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей выведите уравнение, связывающее константу K_{a_2}, pH раствора, его оптическую плотность A и оптические плотности растворов, в которых преобладает только форма HA^- (A^{2-}) – $A_{HA^-}(A^{2-}_A)$. Решите данное уравнение относительно K_{a_2}.

5. Исходя из полученного уравнения и данных таблицы 1 рассчитайте значение констант $K_{a_{2i}}$ для опытов 3–8. Определите среднее значение K_{a_2}. Объясните, полоса поглощения какой из форм (HA^- или A^{2-}) отвечает длине волны $\lambda = 598{,}5$ нм.

6. Исходя из данных таблицы 1 постройте график зависимости оптической плотности растворов в опытах 1–10 от pH. Оцените из графика значение K_{a_2}, сравните результат с полученным в п. 5.

Младшая лига

(**Химический эрудит**) Ниже приведены молекулярные формулы некоторых соединений. Представьте эти формулы в виде, позволяющем установить строение веществ или их принадлежность к определённым классам соединений.

1) CH_4N_2O, 2) $CCu_2H_2O_5$, 3) $C_6FeK_3N_6$, 4) $C_2N_2H_8O_4$,
5) CaH_5O_6P, 6) $C_6FeH_6K_4N_6O_3$, 7) $CoN_6Na_3O_{12}$, 8) $CrH_{24}KO_{20}S_2$,
9) $H_8MoN_2O_4$, 10) $AlH_{28}NO_{20}S_2$.

2 (**Необычный электролиз!**) **Электролиз** — это физико-химический процесс, состоящий в выделении на *электродах* составных частей растворённых веществ или других веществ, являющихся результатом вторичных реакций на *электродах*, который возникает при прохождении *электрического тока* через раствор либо расплав *электролита*. Ответьте на приведённые вопросы, используя знания об этом процессе.

В дистиллированной воде растворили хлорид калия. Полученный раствор подкрасили марганцовкой, налили в стеклянный **U**-образный электролизёр с угольными электродами и стали пропускать постоянный электрический ток. При этом окраска электролита у одного из электродов изменялась с фиолетовой на зелёную. После продолжительного пропускания тока раствор в одном колене обесцвечивался и образовывались бурые хлопья.

1. Объясните происходящие явления, подтвердив их уравнениями реакций.

2. Что произойдёт, если после непродолжительного времени электролиза (до образования хлопьев) поменять полярность тока? Напишите уравнение реакции, которая будет происходить при этом.

3 (**Что общего у крапивы с драгоценными камнями?**) В некоторых частях растения **это вещество** содержится почти в чистом виде, в частности в колючках или в шипах. Например, согласно данным некоторых учёных, на двух южноамериканских растениях, *Melinis minutiflora* и *Pappophorum*, образуются легко отделяемые колючки, содержащие 75–84 % этого вещества. Высушенные цветы этих растений содержат 7,5 и 10 % этого вещества соответственно. Как сообщалось, крапива содержит это вещество в волосках. В высушенной крапиве (стебли и листья) найдено 3,3 масс. % этого вещества. Данное соединение встречается в природе в виде большого числа минералов.

Но это же вещество при уже небольших температурах и в щелочной среде (NaOH или KOH) начинает растворяться, образуя в конце концов аналоги различных природных минералов.

1. Про какое вещество идёт речь?

2. Какие минералы имеются в виду? Приведите несколько примеров.

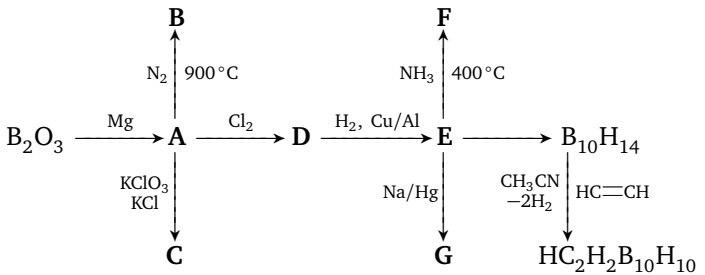
3. Каково строение мельчайшего строительного блока этого вещества? Приведите схему или рисунок.

4. Где в нанотехнологиях может использоваться это вещество?

4 См. условие задачи 5 старшей лиги.

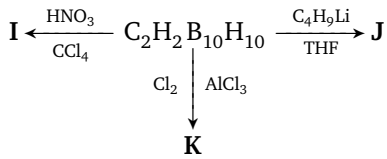
5 (**Карбораны**) Карбораны — очень стабильные соединения бора, углерода и водорода, они имеют общую формулу $C_nB_mH_{n+m}$, где все валентные электроны делокализованы и образуют ароматическую систему в объёмных полиэдрических молекулах. Самым популярным представителем карборанов стал *орто*-карборан $B_{10}H_{10}C_2H_2$. Каркас молекулы карборана образован атомами бора и атомами углерода, каждый из которых связан с атомом водорода. Карборан и его производные используют в качестве добавок к твёрдым ракетным топливам, для получения термостойких полимерных материалов и клеевых композиций, при формировании боруглеродных материалов для солнечных батарей, а также для создания препаратов, используемых при нейтронозахватной терапии при лечении злокачественных опухолей.

1. Одним из методов получения карборана является следующая цепочка превращений:



Предложите строение неизвестных продуктов реакций **A**–**H**. Приведите уравнения протекающих реакций.

2. Приведите уравнения реакций карборана со следующими реагентами. Приведите структурные формулы соединений **I**–**K**:



6 См. условие задачи 6 старшей лиги.

Экспериментальный тур

Количественное определение цинка

Предложите метод определения массы навески цинка с использованием приведённых реагентов.

***Реагенты*:** цинк, соляная кислота (конц.), соляная кислота (0,1 М), раствор гидроксида натрия, метиловый оранжевый, вода дистиллированная.

***Оборудование*:** бюретка (25 мл), мерная колба (100 мл), пипетка (10 мл), колба для титрования, воронка, химический стакан.

1. Предложите методику определения массы навески.
2. Приведите уравнения протекающих реакций.
3. В каком диапазоне pH возможно использование метилового оранжевого индикатора? Приведите его структурные формулы в кислой и щелочной средах.

Навеску цинка положить в стакан, налить 3 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1{,}19$ г/мл) и 2–3 мл дистиллированной воды. Раствор перевести в мерную колбу (100 мл), довести до метки дистиллированной водой.

Провести стандартизацию разбавленного раствора гидроксида натрия стандартным раствором соляной кислоты (0,1 моль/л).

10 мл раствора хлорида цинка с избытком соляной кислоты перевести в коническую колбу и титровать раствором гидроксида натрия в присутствии метилового оранжевого.

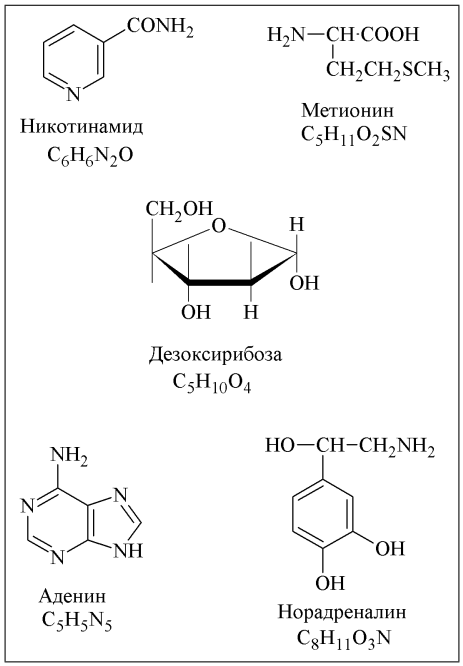
Рассчитать массу навески цинка.

Решения

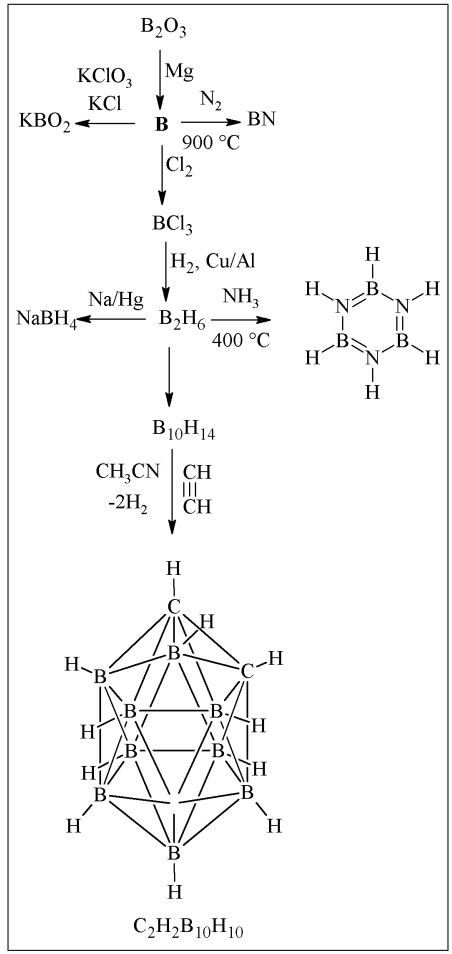
Теоретический тур

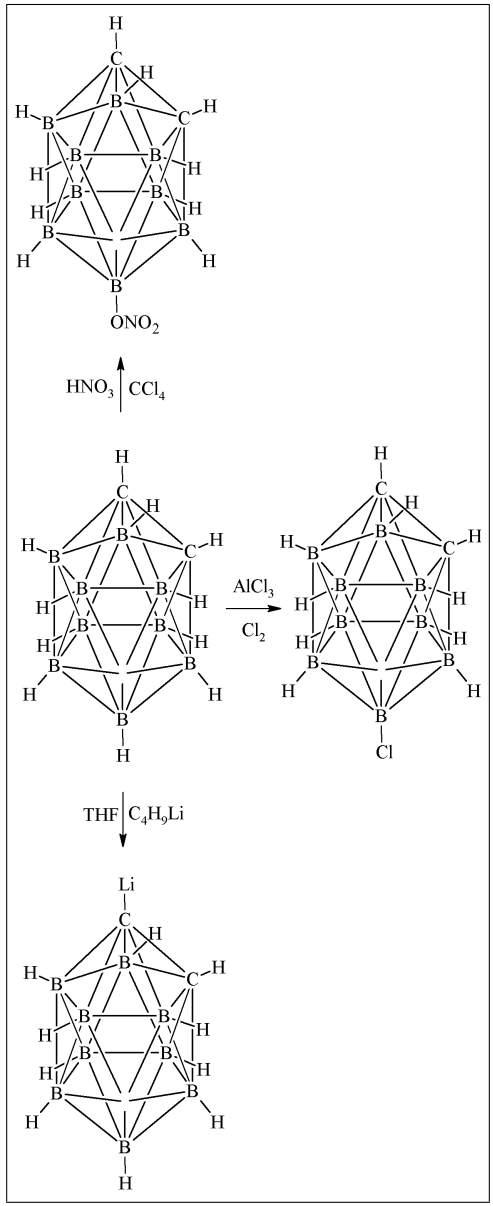
Старшая лига

1

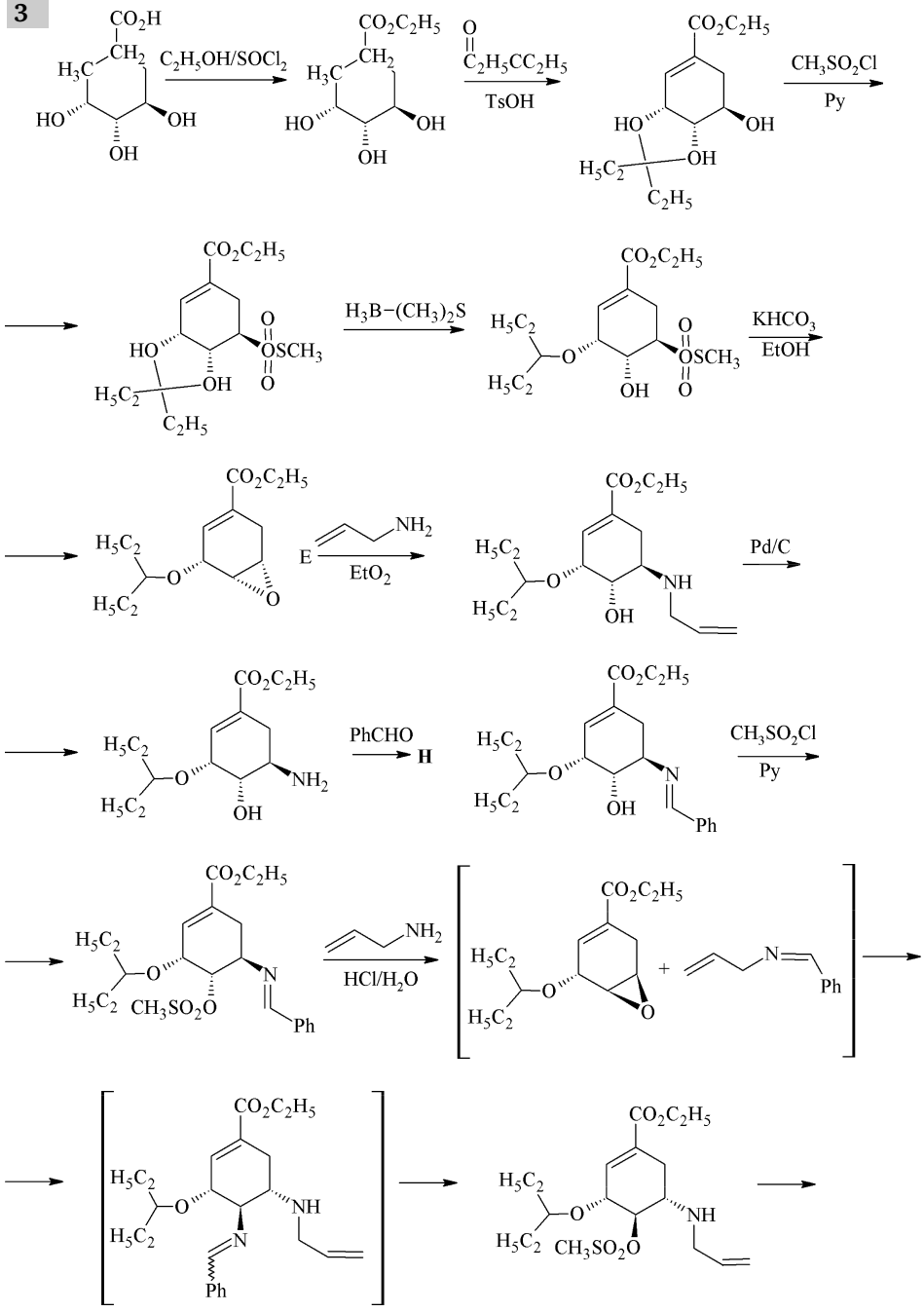


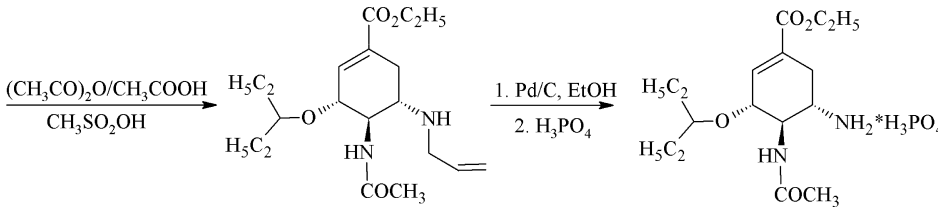
2


B2O3
Mg
KClO3
KCl
KBO2
B
N2
900 °C
BN
Cl2
BCl3
H2, Cu/Al
Na/Hg
NaBH4
B2H6
NH3
400 °C
B10H14
CH3CN
-2H2
CH
CH
C2H2B10H10


HNO3
CCl4
AlCl3
Cl2
THF
C4H9Li

3


CO2H
H3C
CH2
HO
OH
OH
C2H5OH/SOCl2
CO2C2H5
O
C2H5CC2H5
TsOH
CH3SO2Cl
Py
H5C2
C2H5
OSCH3
H3B–(CH3)2S
KHCO3
EtOH
E
NH2
EtO2
Pd/C
NH
PhCHO
H
N
Ph
HCl/H2O
+



4 1. Ароматические: **A**, **J**, **K**. Антиароматические: **D**, **E**, **F**, **I**. Неароматические: **B**, **C**, **G**, **H**.

2. Для определения разницы энергии гидрирования бензола и трёх молекул циклогексена достаточно применить закон Гесса. Поскольку все описанные вещества образуют при сжигании одни и те же продукты (CO_2 и H_2O), можно использовать данные теплоты сгорания как теплоты образования соединений.

Тогда

$$\text{Q(гидрирования бензола)} = \\ = \text{Q(сгорания } C_6H_{12}) - 3\text{Q(сгорания } H_2) - \text{Q(сгорания } C_6H_6),$$

$$\text{Q(гидрирования } C_6H_{10}) = \\ = \text{Q(сгорания } C_6H_{12}) - \text{Q(сгорания } H_2) - \text{Q(сгорания } C_6H_{10}),$$

$$\Delta H = \text{Q(гидрирования бензола)} - 3\text{Q(гидрирования } C_6H_{10}) = \\ = 120 \text{ кДж/моль}.$$

Для точного расчёта теплоты сгорания 1,4-дигидронафталина данных недостаточно, однако возможно сделать приблизительную оценку. Для этого можно представить 1,4-дигидронафталин как

$$\text{бензол} + \text{циклогексен} - \frac{2}{6}\text{циклогексана}(2CH_2\text{-группы}).$$

Тогда

$$\text{Q(сгорания } C_{10}H_{10}) \approx \\ \approx \text{Q(сгорания } C_6H_6) + \text{Q(сгорания } C_6H_{10}) - \frac{2}{6}\text{Q(сгорания } C_6H_{12}) = \\ = 5718 \text{ кДж/моль}.$$

5 1. Определим кислоту, которую Цейзе использовал для своего эксперимента. По результатам весового анализа и информации о соотношении неизвестный элемент/хлор общая формула кислоты: $H_aX_xCl_{4x}$;

$$a : x : 4 \cdot x = \frac{0{,}595}{1} : \frac{57{,}57}{A(\text{X})} : \frac{41{,}84}{35{,}5} = 0,595 : \frac{57{,}57}{A(\text{X})} : 1{,}18.$$

Решая это уравнение, получаем удовлетворительный ответ только для $A(\mathrm{X}) = 195$ г/моль, что соответствует платине. Тогда кислота имеет формулу H_2PtCl_4 (тетрахлорплатиновая кислота).

При кипячении H_2PtCl_4 в этиловом спирте выделяется летучее водородное соединение. Эквивалент элемента в этом соединении равен 35,4 моль/л, что соответствует хлору в составе хлороводорода.

Углеводород с молярной массой 28 г/моль может быть только этиленом C_2H_4 (во времена Цейзе получить какое-либо соединение с неправильным изотопным составом было просто невозможно).

По условию задачи в 1,000 г вещества **C** — продукта разрушения кристаллогидрата соли Цейзе — содержится 0,0761 г этилена, 0,1091 г калия, 0,5293 г платины и 0,2885 г хлора (сумма масс этих веществ равна 1,000 г, значит, в безводной соли **C** содержатся только вышеперечисленные компоненты). Обозначим соль **C** как $K_x(C_2H_4)_yPt_xCl_n$. Получаем

$$x : y : z : n = \frac{0{,}1091}{39} : \frac{0{,}0761}{28} : \frac{0{,}5293}{195} : \frac{0{,}2885}{35{,}5} = 1 : 1 : 1 : 3.$$

Формула соединения **C** — $K[(C_2H_4)PtCl_3]$ (правильный вариант ответа с учётом того, что это соединение комплексное). Молярная масса этой соли составляет 368,6 г/моль или 95,344 % по отношению к кристаллогидрату **B**. Вычисляем, что на воду в 1 моль кристаллогидрата **B** приходится 18 г.

Тогда формула кристаллогидрата **B** (соль Цейзе): $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$.

2. Выпишем уравнения реакций.

Синтез соли Цейзе:

$$H_2PtCl_4 + C_2H_5OH + KCl \rightarrow K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O\downarrow + 2HCl\uparrow.$$

Разложение кристаллогидрата:

$$K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O \rightarrow K[(C_2H_4)PtCl_3] + H_2O.$$

Дальнейшее разложение:

$$K[(C_2H_4)PtCl_3] \rightarrow C_2H_4 + \{K[PtCl_3]\}$$

(соединение **E** — неорганический полимер, в котором связь осуществляется через хлорные мостики).

3. Синтез соли Цейзе считается «днём рождения» химии металлоорганических соединений, изучающей объекты со связью металл—углерод.

4. Представители металлоорганических соединений:

органилмагнийгалогениды (реактив Гриньяра) R—Mg—X широко используются в органическом синтезе;

ацетиленид серебра R—C≡C—Ag — качественный реагент на алкины-1.

6 1. Основной закон светопоглощения — закон Бугера — Ламберта — Бера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде. В спектрофотометрии его обычно записывают так: $A = klc$, где k — коэффициент светопоглощения, l — толщина поглощающего слоя, c — концентрация поглощающего вещества.

Закон аддитивности оптических плотностей — закон Фирордта. При выполнении условий, необходимых для соблюдения основного закона светопоглощения, при наличии в растворе нескольких типов светопоглощающих частиц, не взаимодействующих между собой, величина оптической плотности будет определяться как

$$A = k_1 l c_1 + k_2 l c_2 + \ldots + k_n l c_n,$$

где k_i и c_i — коэффициент поглощения и концентрация i-го вещества соответственно.

2. Полоса поглощения формы HA^- находится при длине волны λ_1 — это следует из того, что форма HA^- окрашена в жёлтый цвет, а форма A^{2-} — в синий. Это значит, что форма HA^- поглощает в более длинноволновой области спектра, чем форма A^{2-} ($\lambda_2 > \lambda_1$). Красным цветом на рис. 3 схематично изображён спектр поглощения тимолового синего при pH = 9,62 — он изменился вследствие изменения отношения концентраций форм HA^- и A^{2-} в растворе. При переходе к менее кислым растворам концентрация кислотной формы (HA^-) уменьшается, а основной формы (A^{2-}) увеличивается. В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера это приводит к уменьшению оптической плотности раствора в коротковолновой области спектра (λ_{HA^-}) и к увеличению оптической плотности раствора в длинноволновой области спектра ($\lambda_{A^{2-}}$).

3. Для приведённого рисунка в качестве рабочей длины волны следует выбрать $\lambda_{A^{2-}}$, вследствие того что для $\lambda_{A^{2-}}$ разница между соседними зна-

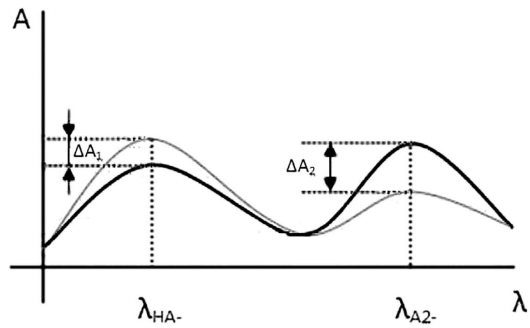


Рис. 3

чениями оптических плотностей эквимолярных растворов, содержащих разные количества форм HA^- и A^{2-}, превышает разницу между соответствующими значениями оптических плотностей при длине волны λ_{HA^-} ($\Delta A_1 < \Delta A_2$) — точность проведения измерений и определения константы кислотной диссоциации кислоты при использовании длины волны $\lambda_{A^{2-}}$ получается выше.

4. Согласно закону аддитивности оптических плотностей Фирордта, а также основному закону светопоглощения поглощение раствора кислоты, содержащего протонированную и непротонированную формы, при любой длине волны определяется выражением

$$A = k_{HA} l c \alpha_{HA} + k_A l c \alpha_A, \qquad (1)$$

где A — оптическая плотность раствора кислоты, k_{HA} и k_A — коэффициенты поглощения протонированной и непротонированной *форм* HA^- *и* A^{2-}, *α_{HA} и α_A — их мольные доли, c — общая концентрация кислоты в растворе*.

В соответствии с законом действующих масс выведем выражение для мольных долей форм HA^- и A^{2-} в растворе кислоты:

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^{2-}]}{[HA^-]}, \quad [HA^-] = \frac{[H^+]\cdot[A^{2-}]}{K_a},$$

$$c = [HA^-] + [H^+], \quad [A^{2-}]\cdot\left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right) = c.$$

Отсюда

$$\alpha_A = \frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}.$$

Аналогичным образом находим, что

$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}.$$

Здесь под K_a имеется в виду константа кислотной диссоциации кислоты по второй ступени. Подставляя значения α_{HA} и α_A в выражение (1) и заменяя в нём произведения

$$k_{HA} l c = A_{HA}, \quad k_A l c = A_A,$$

где A_{HA} (A_A) соответствуют поглощению раствора кислоты, содержащего только форму HA^- (A^{2-}), получаем

$$A = \frac{A_{HA}\cdot[H^+]}{[H^+] + K_a} + \frac{A_A \cdot K_a}{[H^+] + K_a}.$$

Решив это уравнение относительно K_a, окончательно получим

$$K_a = \frac{(A - A_{\text{HA}}) \cdot [\text{H}^+]}{A_{\text{A}} - A} = \frac{(A - A_{\text{HA}}) \cdot 10^{-\text{pH}}}{A_{\text{A}} - A}. \qquad (2)$$

Уравнение (2) является основным для расчёта K_a.

5. В соответствии с полученным уравнением заполним таблицу для опытов 3–8.

Таблица 2

№ опыта	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
pH раствора	11,39	10,87	9,62	9,45	9,16
$A_{\text{раствора}}$ ($\lambda = 598{,}5$ нм)	0,97	0,95	0,62	0,49	0,40
$K_{a_{2i}}$	—	—	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$	$4{,}7 \cdot 10^{-10}$

№ опыта	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
pH раствора	9,13	8,98	8,7	6,86	6,61
$A_{\text{раствора}}$ ($\lambda = 598{,}5$ нм)	0,36	0,33	0,22	0,02	0,01
$K_{a_{2i}}$	$4{,}3 \cdot 10^{-10}$	$5{,}2 \cdot 10^{-10}$	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$	—	—

$$K_{a_i} \frac{(A_i - A_{\text{HA}}) \cdot 10^{-\text{pH}}}{A_{\text{A}} - A_i}, \qquad A_{\text{HA}} = 0{,}01, \quad A_{\text{A}} = 0{,}97.$$

В качестве значений A_{HA} и A_{A} можно взять соответствующие значения оптической плотности для pH = 6,61 и pH = 11,39, ведь в слабощелочных средах присутствует в основном непротонированная форма кислоты (A^{2-}) — она преимущественно поглощает свет при $\lambda = 598{,}5$ нм (протонированная форма кислоты вследствие малой концетрации при больших значениях pH практически не поглощает при любом выборе длины волны). А в нейтральных средах преобладает форма HA^-, но, как видно из данных таблицы 2, при $\lambda = 598{,}5$ нм данная форма практически не поглощает. Это значит, что длина волны $\lambda = 598{,}5$ нм соответствует полосе поглощения непротонированной формы кислоты A^{2-}.

Имеем

$$K_{a_i\,(\text{среднее})} = \sum_{i=3}^{8} \frac{K_{a_i}}{6} = 4{,}6 \cdot 10^{-10}.$$

6. Построим график зависимости оптической плотности растворов в опытах 1–10 от pH:

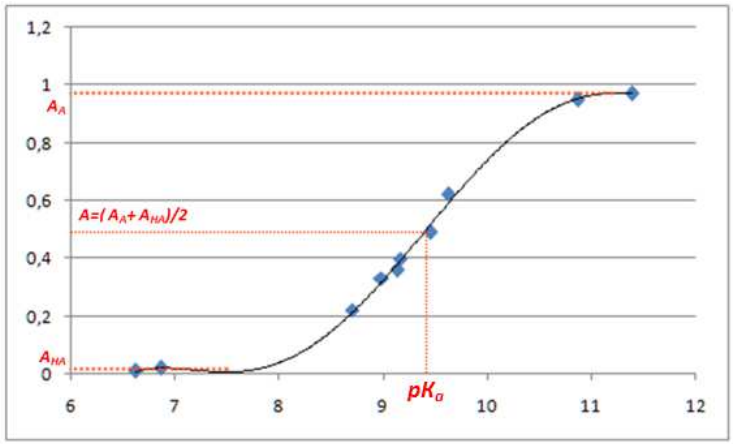


Рис. 4

Согласно уравнению (2) при $A = \frac{A_{\text{HA}} + A_{\text{A}}}{2}$ величина pH совпадёт со значением pK_a. Оценивая по графику, находим p$K_a = 9{,}4$. Отсюда $K_a = 10^{-\text{p}K_a} = 4{,}0 \cdot 10^{-10}$. Можно сделать вывод о том, что результаты согласуются в пределах погрешности.

Младшая лига

1

1) CH_4N_2O — NH_4CNO (цианат аммония) или $(NH_2)_2CO$ (мочевина);
2) $CCu_2H_2O_5$ — $[Cu(OH)]_2CO_3$ (основной карбонат меди, главная составная часть малахита);
3) $C_6FeK_3N_6$ — $K_3[Fe(CN)_6]$ (гексацианоферрат(III) калия, красная кровяная соль);
4) $C_2N_2H_8O_4$ — $(NH_4)_2C_2O_4$ (оксалат аммония);
5) CaH_5O_6P — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (дигидрат гидроортофосфата кальция, основная часть удобрения преципитата);
6) $C_6FeH_6K_4N_6O_3$ — $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (тригидрат гексацианоферрата(II) калия, жёлтая кровяная соль);
7) $CoN_6Na_3O_{12}$ — $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (гексанитритокобальтат(III) натрия, гексакобальтинитрит — качественный реактив на ионы K^+);
8) $CrH_{24}KO_{20}S_2$ — $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, или $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (додекагидрат сульфата хрома-калия, хромовокалиевые квасцы);
9) $H_8MoN_2O_4$ — $(NH_4)_2MoO_4$ (молибдат аммония);

10) $AlH_{28}NO_{20}S_2$ — $Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (алюминиево-аммониевые квасцы).

2 1. При электролизе раствора хлорида калия у катода образуется водород и накапливается щёлочь, а у анода выделяется хлор:

$$2KCl + 2H_2O = H_2\uparrow + 2KOH + Cl_2\uparrow.$$

Водород в момент выделения восстанавливает перманганат-ионы до манганат-ионов, окрашивающих раствор в зелёный цвет:

$$KOH + KMnO_4 + H^0 \to K_2MnO_4 + H_2O$$

(возможно восстановление перманганат-ионов непосредственно на катоде: $MnO_4^- + e \to MnO_4^{2-}$).

При продолжительном электролизе у катода происходит дальнейшее восстановление марганца до диоксида (бурые хлопья), который при взаимодействии с HCl даёт жёлто-зелёный газ — Cl_2:

$$K_2MnO_4 + 2H^0 \to MnO_2\downarrow + 2KOH,$$
$$4HCl + MnO_2 \to 2H_2O + MnCl_2 + Cl_2\uparrow.$$

2. При изменении полярности тока окраска растворов у катода и анода меняется. У анода образовавшиеся ранее манганат-ионы (зелёная окраска) окисляются выделяющимся хлором до перманганат-ионов (фиолетовая окраска):

$$K_2MnO_4 + Cl^0 \to KMnO_4 + KCl$$

(возможно также окисление манганат-ионов непосредственно на аноде: $MnO_4^{2-} - e \to MnO_4^-$).

У катода будут восстанавливаться перманганат-ионы до манганат-ионов (процесс, описанный ранее).

3 1. Здесь идёт речь о кварце или кремнезёме. Колючки при небольшом увеличении похожи на стеклянные трубочки.

2. При температурах свыше 150 °C в присутствии щёлочи кремнезём растворяется, образуя раствор жидкого стекла; $Na_3HSiO_4 \cdot H_2O$, $Na_6Si_2O_7 \cdot 3H_2O$, $Na_3HSiO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_6Si_2O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_3HSiO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2H_2SiO_4 \cdot 4H_2O$, $Na_2H_2SiO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2H_2SiO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8H_2O$ — это всё гидросиликаты натрия, в зависимости от концентрации щёлочи. Вместо Na может быть K, в зависимости от взятой щёлочи.

3. Строение мельчайшей частицы этого вещества — это тетраэдр, состоящий из кремния внутри и кислорода по вершинам тетраэдра.

4. Где в нанотехнологиях может использоваться это вещество?

Кварц или кремнезём используется при производстве полупроводников, в электронной промышленности, строительных наносистемах и т. д.

4 См. решение задачи 5 старшей лиги

5 См. решение задачи 2 старшей лиги

6 См. решение задачи 6 старшей лиги

Туймаада-2011

Задачи

Теоретический тур

Старшая лига

1 (**Консерванты**) Азот находится главным образом в земной атмосфере. Его содержание в земной коре невелико и составляет 0,002 %. Главные азотсодержащие минералы — это нитрат натрия (чилийская селитра) и нитрат калия (селитра). Нитрат, как и нитрит натрия, является консервантом для продуктов. Однако их действие на продукты различны. Нитрит натрия предотвращает размножение бактерий, в то время как нитрит, являясь сильным окислительным реагентом, используется для консервирования мяса.

1. Напишите все возможные структуры нитрат- и нитрит-анионов, включая все резонансные формы.

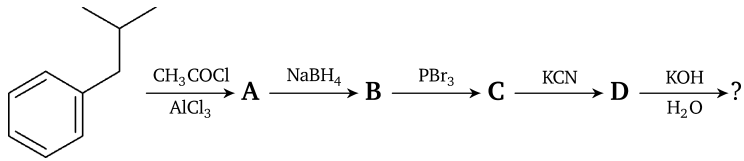
2. Цинк восстанавливает нитрат-ионы до аммиака в щелочном растворе тетрагидроксицинката. Напишите уравнение реакции взаимодействия между тертагидроксицинкатом и нитратом.

3. При добавлении сильного основания к раствору, содержащему ионы цинка, выпадает гидроксид цинка (ПР $= 1{,}2 \cdot 10^{-17}$). К 1 литру раствора, содержащему $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль ионов цинка, добавили 0,10 моль гидроксид ионов. Рассчитайте pH полученного раствора.

4. При добавлении большего количества щёлочи осадок растворяется, так как образуется комплексный ион с константой образования $4{,}6 \cdot 10^{17}$. Рассчитайте pH раствора, полученного в предыдущем задании, при добавлении к нему 0,1 моль гидроксид ионов (суммарный объём раствора не изменялся).

5. Смесь, содержащая хлорид натрия и нитрат натрия, подверглась анализу для определения содержания нитрата. При этом 5 г этой смеси растворили в воде, объём довели до 100 мл. Затем отобрали 10 мл аликвоту раствора и обработали цинком в основных условиях. Аммиак, выделившийся в данных условиях, пропустили через 50,0 мл 0,150 М раствора HCl. Для нейтрализации избытка кислоты потребовалось 32,10 мл 0,100 М NaOH. Определите массовую долю нитрата в образце.

2 (**Ибупрофен**) Ибупрофен является нестероидным противовоспалительным препаратом. Обладает противовоспалительной, анальгетической и умеренной жаропонижающей активностью. Ниже приведена схема синтеза ибупрофена.



Известно, что в ибупрофене содержится 75,68 % углерода, 8,81 % водорода и 15,51 % кислорода по массе.

1. Рассчитайте брутто-формулу ибупрофена.
2. Напишите название исходного вещества.
3. Напишите структурные формулы веществ **A**–**D**.
4. Изобразите пространственные структуры R- и S-изомеров ибупрофена.

3 (**Установление строения сгоревшего соединения**) Смесь газов, образовавшаяся при сжигании образца органического соединения **A** массой 2,64 г, была пропущена последовательно через трубку со свежепрокаленным хлоридом кальция и склянку с раствором гидроксида бария. При этом масса содержимого трубки увеличилась на 3,24 г, масса образовавшегося осадка в склянке составила 23,64 г, а объём непоглощённого газа **B**, измеренного при 24 °C и нормальном давлении, составил 731 мл. При одновременном добавлении к такому же образцу соединения **A** растворов нитрита натрия и соляной кислоты образуется соединение **C** и выделяется при тех же условиях вдвое больший объём газа **B**.

1. Установите структуры соединений **A**–**C**.
2. Какие изомеры соединения **A** удовлетворяют условию задания?
3. Напишите уравнения взаимодействия простейшего ароматического амина с нитритом натрия и соляной кислотой. Для полученного соединения напишите продукты его взаимодействия с

а) водным раствором серной кислоты,
б) раствором йода в йодиде калия,
в) N,N-диметиланилином.

4 (**Суперкислоты**) Кислоты, более сильные, чем чистая серная кислота, называют суперкислотами. Эти кислоты являются очень мощными донорами протонов, способных к протонированию таких оснований, как Xe, H_2, Cl_2, Br_2 и CO_2. Катионы, не способные существовать в обычных средах, достаточно устойчивы в растворах суперкислот. Джордж Ола, обладатель

Нобелевской премии в области химии 1994 года, впервые предложил генерировать карбокатионы в растворах суперкислот. Одна из простейших суперкислот может быть получена при смешивании пентафторида сурьмы и плавиковой кислоты в молярном соотношении 0,5 : 1. При этом образуются SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ и образуется протон, сольватированный плавиковой кислотой.

1. Напишите уравнения реакций, протекающих при смешивании фторида сурьмы и плавиковой кислоты.

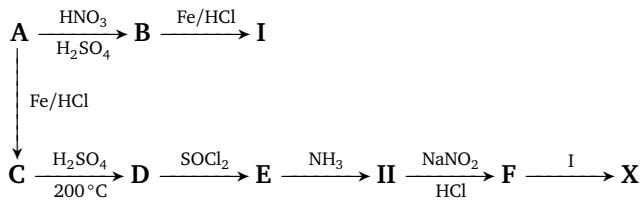
2. Нарисуйте структуры SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$. Координационное число сурьмы в обоих случаях равно 6.

3. Напишите уравнения реакций водорода и углекислого газа с раствором HF/SbF_5.

4. Нарисуйте структуру катиона HCO_2^+ с использованием трёх резонансных форм и предскажите ожидаемый угол связи H—O—C для каждой формы.

5 (**Первые антибиотики**) Многие годы любая, даже весьма незначительная рана могла оказаться смертельной из-за сопровождавшего её заражения крови. Лишь в XX веке были выделены первые природные и получены синтетические антибиотики. Одним из первых синтетических антибиотиков было вещество **X** (Г. Домагк, 1934 г.). На основе вещества **X** был синтезирован целый класс антибиотиков. По данным спектроскопии ЯМР исходное вещество **A** содержит три типа атомов водорода и четыре типа атомов углерода. Результаты элементного анализа показывают, что содержание кислорода в молекуле **A** равно 26,0 %.

Перед вами схема синтеза **X**. Расшифруйте вещества, приведённые на схеме.



6 (**Аромат из бутылки**) Юный химик нашёл бутылочку с приятно пахнущей жидкостью **X** и решил её исследовать. Он сжёг 4,4 г этого соединения, при этом образовалось 4,48 л углекислого газа (при н. у.) и 3,6 мл воды (при н. у.). Плотность паров этого вещества по воздуху оказалась равна 3,035. Тогда он смог определить, что **X** относится к производным карбоновых кислот и называется метиловым эфиром ..... кислоты. Про сложные эфиры он знал только то, что они приятно пахнут, а из некоторых при гидролизе в водном растворе щёлочи получается мыло.

Он решил исследовать, как же будет реагировать найденный сложный эфир с *избытком* водного раствора щёлочи при разных температурах. Гидролиз протекает согласно уравнению

$$R{-}COOCH_3 + NaOH = R{-}COONa + CH_3OH.$$

Полученные данные он занёс в таблицу.

№	T, °C	Эффективная константа скорости реакции, k, мин$^{-1}$
1	15	3,20
2	25	5,78

1. Сложный эфир какой кислоты нашёл юный химик? Ответ подтвердите расчётом.

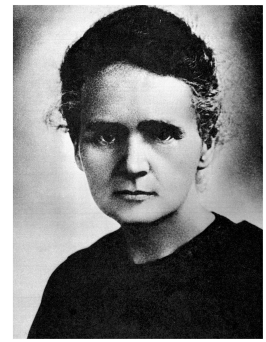
2. Используя данные, приведённые в таблице, определите энергию активации реакции гидролиза эфира.

3. Определите температуру, при которой 99 % эфира превращается в натриевую соль кислоты за 1 минуту. Рассчитайте константу скорости гидролиза при этой температуре.

4. Приведите уравнение реакции гидролиза жира водным раствором гидроксида натрия, считая, что в состав жира входит остаток только олеиновой кислоты ($C_{17}H_{33}COOH$).

Младшая лига

1 (**Международный год химии**) Организация Объединённых Наций объявила 2011 год Международным годом химии (International Year of Chemistry, IYC). Идею его проведения, выдвинутую представителями Национального комитета российских химиков, поддержали ряд стран и международное химическое сообщество.



Мария Склодовская-Кюри (7.11.1867 – 4.07.1934)

Почему же выбран именно 2011 год? Одна из исторических причин — в 2011 году будет праздноваться столетие присуждения Нобелевской премии по химии Марии Кюри за открытие и исследование полония и радия. Эта Нобелевская премия была второй из полученных Марией Кюри премий. Первой своей Нобелевской премии (по физике) она была удостоена за работы в области радиоактивности и в 1903 году разделила её с супругом Пьером Кюри и Генри Беккерелем. Вся жизнь этих замечательных учёных была посвящена явлению радиоактивности.

В настоящее время известно, что большинство известных изотопов радиоактивны (стабильными являются лишь около 300 из более чем 3000 нуклидов, известных науке). У любого химического элемента есть хотя бы несколько радиоактивных изотопов, в то же время далеко не у всех элементов есть хотя бы один стабильный изотоп; так, все известные изотопы всех элементов, которые в таблице Менделеева расположены после свинца, радиоактивны. Обойтись без использования явления радиоактивности и изотопов человечество уже не может. Мы используем это явление практически во всех областях деятельности: энергетике, медицине, археологии, сельском хозяйстве и т. д.

1. В каких целях используется радиоактивность? Приведите 3 примера.

2. В ряду радиоактивного превращения урана имеются следующие превращения:

$$^{238}\mathrm{U} \to {}^{234}\mathrm{Th} \to {}^{234}\mathrm{Pa} \to \mathbf{X}.$$

а) Какие частицы испускаются на первых двух стадиях?

б) Укажите, какой изотоп **X** образуется на третьей стадии, если она сопровождается испусканием β-частицы.

3. Период полураспада для ^{14}C равен 5700 лет. Живая ткань, находящаяся в активном контакте с атмосферой, имеет активность 15,3 расп./мин в расчёте на 1 г углерода.

а) На чём основан радиоуглеродный метод датировки?

б) Постройте кривую распада ^{14}C.

в) На территорию Якутии приходится около 80 % всех находок в мире останков мамонтов и других ископаемых животных с сохранившимися мягкими тканями. Вычислите возраст мамонта, останки которого найдены на якутской реке Алдан, если известно, что в них β-активность составляет 6,5 расп./мин в расчёте на 1 г углерода.

2 (**Медь в повседневной жизни и не только.**) В повседневной жизни нам всё время приходится иметь дело с медью и её сплавами: включаем лампу или телевизор — ток идёт по медным проводам, идём в магазин — пользуемся медными деньгами, которые, как жёлтые, так и белые, изготовлены из сплавов с медью. Наши дома украшают изделия из бронзы, мы используем мельхиоровую посуду.

Медь — тяжёлый розово-красный металл, мягкий и ковкий, плавится при температуре 1083 °C, хорошо проводит электрический ток и тепло. Медь относится к малоактивным металлам, в ряду напряжения она стоит правее водорода. Она не взаимодействует с водой, растворами щелочей, соляной и разбавленной серной кислотой. Однако в кислотах-окислителях (например, азотной и концентрированной серной) она растворяется. Медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии, однако

во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, она покрывается зеленоватым налётом.

В соединениях медь проявляет степени окисления +1, +2 и +3. Соли меди находят применение в народном хозяйстве. Для ионов меди(II) характерно образование комплексных соединений, например $K_2[Cu(CN)_4]$. Из других комплексных соединений меди(II) встречаются соединения с аммиаком. Растворимость гидроксида меди(II) также связана с образованием комплексных соединений. Образование комплексных соединений объясняет цвет растворов солей меди(II).

Соединения меди(III) встречаются редко, они малоустойчивы. Соединения меди(I) более устойчивы, однако в водных растворах они подвергаются диспропорционированию.

Исходным сырьём для получения меди служат сульфидные руды, процесс получения меди относят к пирометаллургическим.

1. Приведите примеры природных соединений меди(I) и меди(II).
2. Приведите уравнения упомянутых в тексте реакций.
3. Предложите метод получения меди из медной сульфидной руды.
4. Приведите два примера соединения меди(I) и меди(III). Предложите метод их получения.

3 (**Органические «кислоты» и их соли**) По данным элементного анализа, массовая доля углерода в неизвестном углеводороде **X** равна 96,43 %. Этот углеводород обладает слабыми кислотными свойствами и может образовывать соль **Y**, в которой массовая доля металла равна 70,17 %.

1. Определите молекулярную и структурную формулу веществ **X** и **Y**.
2. Напишите уравнения превращения **X** в **Y** и уравнение полного гидрирования **X**.
3. Предложите метод получения углеводорода **X** из доступных реагентов.

4 (**Аромат из бутылки**) Юный химик нашёл бутылочку с приятно пахнущей жидкостью **X** и решил её исследовать. Он сжёг 4,4 г этого соединения, при этом образовалось 4,48 л углекислого газа (при н. у.) и 3,6 мл воды (при н. у.). Плотность паров этого вещества по воздуху оказалась равна 3,035. Тогда он смог определить, что **X** относится к производным карбоновых кислот и называется метиловым эфиром ..... кислоты. Про сложные эфиры он знал только то, что они приятно пахнут, а из некоторых при гидролизе в водном растворе щёлочи получается мыло.

Он решил исследовать, как же будет реагировать найденный сложный эфир с *избытком* водного раствора щёлочи при разных температурах. Гидролиз протекает согласно уравнению

$$R{-}COOCH_3 + NaOH = R{-}COONa + CH_3OH.$$

Полученные данные он занёс в таблицу.

№	T, °C	Эффективная константа скорости реакции, k, мин$^{-1}$
1	15	3,20
2	25	5,78

1. Сложный эфир какой кислоты нашёл юный химик? Ответ подтвердите расчётом.

2. Используя данные, приведённые в таблице, определите энергию активации реакции гидролиза эфира.

3. Определите температуру, при которой 99 % эфира превращается в натриевую соль кислоты за 1 минуту. Рассчитайте константу скорости гидролиза при этой температуре.

5 Химия какого элемента представлена уравнениями, зашифрованными буквами:

1) $2А_т + Б_г = В_т$;
2) $2В + 2H_2O = 4Г_т + Б$;
3) $В + 2А_{спл} = 2Д_т$;
4) $Д + H_2O = 2Г$;
5) $2А + H_2O = Ж_г + 2Г$;
6) $2Ж + Б = ?$;
7) $2А + Ж = 2И_т$;
8) $И + H_2O = Ж + Г$;
9) $2Г + 2А_{спл} = 2Д + Ж$;
10) $В + Б = 2Е$ (500 °C, 300 атм);
11) $2Е + 2H_2O = 2Г + Б + H_2O_2$?

Напишите эти уравнения. Приведите необходимые обоснования.

6 См. условие задачи 4 старшей лиги.

Экспериментальный тур

Перед вами раствор, содержащий несколько неизвестных анионов.

Используя выданные реактивы и оборудование:

1) определить качественный состав неизвестного раствора и предложить метод количественного определения его компонентов;

2) определить количественный состав раствора.

***Реагенты*:** 0,1 M HCl 50 мл; 0,1 M NaCl 50 мл; 0,1 M HNO_3 50 мл; 5 % K_2CrO_4 20 мл; 0,1 M $AgNO_3$ 100 мл; фенолфталеин 20 мл; метиловый оранжевый 20 мл; исследуемый раствор 200 мл.

***Оборудование*:** бюретка, пипетка Мора, коническая колба, стакан, барботер, нихромовая проволока, спиртовка.

Количественный анализ

1. Определение CO_3^{2-}/HCO_3^-.

10 мл аликвоты раствора переносят в коническую колбу и титруют кислотой в присутствии фенолфталеина (3–4 капли). Титрование повторяют 3 раза.

10 мл аликвоты раствора переносят в коническую колбу и титруют кислотой в присутствии метилового оранжевого до изменения окраски раствора. Титрование повторяют три раза.

Концентрация CO_3^{2-} и HCO_3^- вычисляется по формуле концентрации.

2. Определение Cl^-.

а) Стандартизация раствора $AgNO_3$.

Переносят 10 мл NaCl стандартного раствора в коническую колбу, добавляют 1–2 капли 5 % раствора и K_2CrO_4, титруют раствором $AgNO_3$ до изменения окраски от лимонно-жёлтого до кирпично-красного цвета.

Титрование осуществляется 3 раза.

б) Определение Cl^-.

10 мл раствора титруют с фенолфталеином в конической колбе, добавляют 1–2 капли 5 % K_2CrO_4 и титруют стандартным раствором $AgNO_3$ до изменения окраски от лимонно-жёлтого до кирпично-красного.

Титрование осуществляется 3 раза.

Решения

Теоретический тур

Младшая лига

1

2. а) $^{238}\mathrm{U} \to {}^{234}\mathrm{Th} + \alpha$, $^{234}\mathrm{Th} \to {}^{234}\mathrm{Pa} + \beta$;
б) изотоп X — $^{234}\mathrm{U}$, $^{234}\mathrm{Pa} \to {}^{234}\mathrm{U} + \beta$.

3. а) Углерод, являющийся одной из основных составляющих биологических организмов, присутствует в земной атмосфере в виде стабильных изотопов $^{12}\mathrm{C}$ (98,89 %) и $^{13}\mathrm{C}$ (1,11 %) и радиоактивного $^{14}\mathrm{C}$, который присутствует в следовых количествах (около 10^{-10} %). Изотоп $^{14}\mathrm{C}$ постоянно образуется в основном в верхних слоях атмосферы на высоте 12–15 км при столкновении вторичных нейтронов от космических лучей с ядрами атмосферного азота:

$$n + {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{14}_{6}\mathrm{C} + p.$$

Радиоизотоп углерода $^{14}\mathrm{C}$ подвержен β-распаду:

$${}^{14}_{6}\mathrm{C} \to {}^{14}_{7}\mathrm{N} + e^{-} + \overline{\nu}_e.$$

С гибелью организма углеродный обмен прекращается. После этого стабильные изотопы сохраняются, а радиоактивный ($^{14}\mathrm{C}$) постепенно распадается, в результате его содержание в останках постепенно уменьшается. Зная исходное соотношение содержания изотопов в организме и определив их текущее соотношение в биологическом материале масс-спектрометрическим методом или измерив активность методами дозиметрии, можно установить время, прошедшее с момента гибели организма.

б) Данные для построения кривой радиоактивного распада $^{14}\mathrm{C}$:

Число периодов полураспада	Время, годы	Активность, расп./мин · г
0	0	15,3
1	5700	7,6
2	114000	3,8
3	17100	1,9
4	22800	1,0
5	28500	0,5

в) Возраст мамонта можно определить при помощи кривой распада (рис. 1) — примерно 7000 лет.

4 1. Найдём $n(CO_2) = \frac{4{,}48}{22{,}4} = 0{,}2$ моль, $n(H_2O) = \frac{3{,}6}{18} = 0{,}2$ моль, следовательно, $m(C) = 0{,}2 \cdot 12 = 2{,}4$ г, $m(H) = 0{,}2 \cdot 2 \cdot 1 = 0{,}4$ г. Таким образом, осталось $4{,}4 - 2{,}4 - 0{,}4 = 1{,}6$ г $= m(O)$, $n(O) = \frac{1{,}6}{16} = 0{,}1$ моль; $C : H : O = 0{,}2 : 0{,}4 : 0{,}1$. Эмпирическая формула сложного эфира: C_2H_4O. Поскольку $D_{\text{возд.}}(X) = 3{,}035 = \frac{M(X)}{M(\text{возд.})} = \frac{M(X)}{29}$, получаем, что $M(X) = 88$ г/моль.

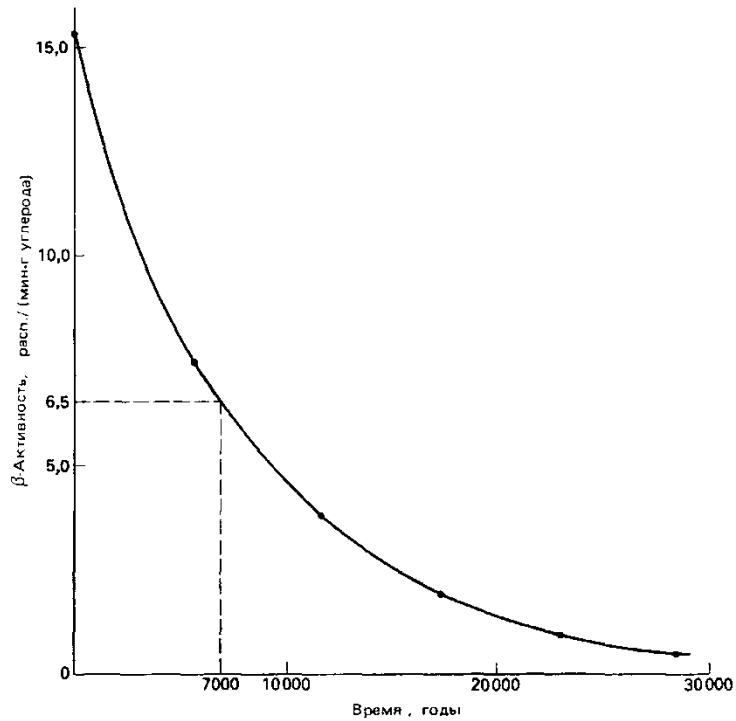


Рис. 1

Следовательно, эфир имеет молекулярную формулу $C_4H_8O_2(CH_3CH_2COOCH_3)$ и является производным пропановой (пропионовой) кислоты.

2. Определим E_a для реакции гидролиза сложного эфира, воспользовавшись уравнением Аррениуса:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{-E_a/(RT_1)}, \quad k_2 = k_0 \cdot e^{-E_a/(RT_2)},$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left\{\frac{-E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}\right)\right\},$$

$$E_a = \frac{\ln\left(\dfrac{k_2}{k_1}\right) \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{\ln\left(\dfrac{5{,}78}{3{,}20}\right) \cdot 8{,}31 \cdot 288 \cdot 298}{298 - 288} = 42{,}2 \text{ кДж}.$$

3. Обратив внимание на единицы измерения констант скоростей, можно понять, что реакция имеет псевдомономолекулярный порядок. Это связано с тем, что реакция проводится в избытке гидроксида натрия. Определим эффективную константу скорости реакции при 99 % конверсии эфира за 1 минуту. Для этого воспользуемся уравнением $\frac{d[\mathrm{X}]}{dt} = -k_3[\mathrm{X}]$, откуда $\frac{d[\mathrm{X}]}{[\mathrm{X}]} = -k_3\,dt$. Интегрируя это уравнение от X_0 до X и от t_0 до t, получаем $\ln\left(\frac{\mathrm{X}}{\mathrm{X}_0}\right) = -k_3 \cdot t$, откуда $k_3 = -\ln\left(\frac{0{,}01\mathrm{X}_0}{\mathrm{X}_0}\right) : 1 \text{ мин} = 4{,}6 \text{ мин}^{-1}$.

Температуру, при которой реакция проходит на 99 %, можно найти из уравнения

$$E_a \cdot (T_3 - T_1) = \ln\left(\frac{k_3}{k_1}\right) \cdot R \cdot T_1 \cdot T_3 = 42200 \cdot (T_3 - 288) =$$
$$= \ln\left(\frac{4{,}6}{3{,}2}\right) \cdot 8{,}31 \cdot 288 \cdot T_3 = 42200 \cdot T_3 - 1{,}2 \cdot 10^7 = 873 \cdot T_3,$$

откуда

$$T_3 = \frac{1{,}22 \cdot 10^7}{41300} = 295 \text{ К или } 22\,^{\circ}\mathrm{C}.$$

5 В условии зашифрованы следующие уравнения:

1) $2\mathrm{Na} + \mathrm{O_2} = \mathrm{Na_2O_2}$;
2) $2\mathrm{Na_2O_2} + 2\mathrm{H_2O} = 4\mathrm{NaOH} + \mathrm{O_2}$;
3) $\mathrm{Na_2O_2} + 2\mathrm{Na} = 2\mathrm{Na_2O}$;
4) $\mathrm{Na_2O} + \mathrm{H_2O} = 2\mathrm{NaOH}$;
5) $2\mathrm{Na} + 2\mathrm{H_2O} = \mathrm{H_2} + 2\mathrm{NaOH}$;
6) $2\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{H_2O}$;
7) $2\mathrm{Na} + \mathrm{H_2} = 2\mathrm{NaH}$;
8) $\mathrm{NaH} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{H_2} + \mathrm{NaOH}$;
9) $2\mathrm{NaOH} + 2\mathrm{Na} = 2\mathrm{Na_2O} + \mathrm{H_2}$;
10) $\mathrm{Na_2O_2} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{NaO_2}$;
11) $2\mathrm{NaO_2} + 2\mathrm{H_2O} = 2\mathrm{NaOH} + \mathrm{H_2O_2} + \mathrm{O_2}$.

Туймаада-2012

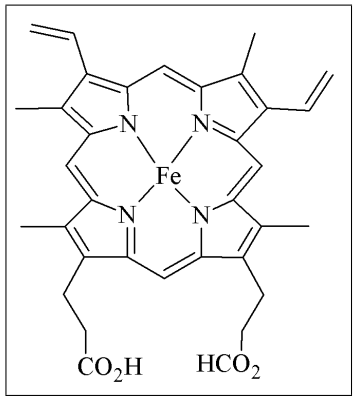
Задачи

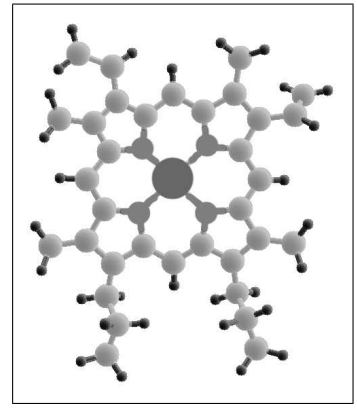
Теоретический тур

Старшая лига

1 Соединение имеет молекулярную формулу $C_2H_5NO_2$. Напишите формулы четырёх возможных изомеров. Выберите любые три изомера и напишите уравнения реакций, позволяющих однозначно различить выбранные вами вещества.

2 (**Супрамолекулярная химия**) Супрамолекулярная химия занимается не одиночными молекулами, а их ансамблями, компоненты которых связаны не валентными связями, а межмолекулярными силами. Ещё в 1992 году Жан Мари Лён, один из основоположников супрамолекулярной химии, возможно, с некоторой долей предвидения, назвал область координационной химии **анионов** полноправным членом супрамолекулярной химии. Исследования в области химии комплексообразования анионов посвящены поиску молекул хозяев (рецепторов), разработке способов связывания ими анионов и синтезу новых структур с новыми свойствами, имеющими как химическое, так и биологическое значение.





На рисунке слева изображён гем, то есть ферропротопорфирин IX, в котором двухзарядный катион Fe^{2+} удерживается в полости протопорфиринового кольца. На рисунке справа приведена структура плоского комплекса расширенного порфиринового рецептора со фторид-ионом.

1. Исходя из формулы строения молекулы порфирина IX ответьте на вопрос, чему равна его дентатность. Опишите геометрическую форму гема в отсутствие кислорода.

2. Укажите, сколько гемов входит в состав одной молекулы гемоглобина и где они в ней располагаются.

3. Опишите образование химических связей, за счёт которых происходит координация порфиринового кольца, состоящего из четырёх остатков пиррола.

4. Объясните, почему в биологических системах тетрапиррольные макроциклы выступают в роли рецепторов, связывающих катионы, тогда как расширенные порфирины больше подходят для связывания анионов.

3 (**Загадочное вещество**) В 1865 году немецкий химик Вильгельм Лоссен получил бесцветные гигроскопические кристаллы нового вещества **X**, растворение которых в воде давало раствор со щелочной реакцией (реакция 1). Вещество взаимодействовало с соляной кислотой, образуя соль (реакция 2). Химический анализ показал, что в составе этой соли имеется группа OH, которая при растворении соли не даёт гидроксид-иона в водном растворе! Лоссен имел неосторожность нагреть пробирку с небольшой порцией кристаллов загадочного вещества, и последовал оглушительный взрыв, а в лаборатории запахло аммиаком (реакция 3). Когда кристаллик этого вещества внесли в сероводородную воду, образовалась твёрдая сера и запахло аммиаком (реакция 4). В водном растворе этого вещества через несколько дней обнаружилась азотистая кислота (реакция 5).

При нагревании 9,9 г этого вещества выделяется 2,435 л аммиака, измеренного при давлении 100 кПа и температуре 20 °C, а при взаимодействии такой же массы вещества с сероводородной водой объём выделяющегося аммиака, измеренного при тех же условиях, в 3 раза больше.

1. Определите формулу загадочного вещества и назовите его.
2. Составьте уравнения реакций 1–5.

4 (**Эфедрин.**)

1. Предложите способ синтеза фармацевтического препарата эфедрина $C_6H_5CH(OH)CH(NHCH_3)$ с использованием в качестве исходных веществ бензола, пропановой кислоты, оксида селена(IV), метиламина и других необходимых реагентов.

2. Какой биологической активностью обладает эфедрин?

3. Напишите проекционные формулы Фишера для стереоизомеров; укажите эритро- и трео-формы.

5 (**Фосфорная кислота**) Фосфорная кислота очень важна в производстве минеральных удобрений. Кроме того, фосфорная кислота и её различные соли применяются при обработке металлов, приготовлении моющих средств и зубной пасты, а также в пищевой промышленности.

1. Значения $\mathrm{p}K_a$ для трёх последовательных стадий диссоциации фосфорной кислоты при 25 °C следующие:

$$\mathrm{p}K_{a1} = 2{,}12, \quad \mathrm{p}K_{a2} = 7{,}21, \quad \mathrm{p}K_{a3} = 12{,}32.$$

Запишите формулу основания, сопряжённого с дигидрофосфат-ионом, и рассчитайте для этого основания величину $\mathrm{p}K_b$.

2. Очень часто небольшие количества фосфорной кислоты добавляют в безалкогольные напитки, такие как «Кола», для придания напиткам кислого или терпкого привкуса. «Кола» (её плотность 1,00 $\mathrm{г \cdot м^{-1}}$) содержит 0,050 % (по массе) фосфорной кислоты.

Вычислите pH «Колы» (в расчётах не учитывайте вторую и третью стадии диссоциации фосфорной кислоты). При расчётах сделайте допущение, что кислотность среды обусловлена только диссоциацией фосфорной кислоты.

3. В сельском хозяйстве фосфорная кислота используется как удобрение. $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ М фосфорная кислота добавлена к водной суспензии почвы; обнаружено, что pH этой суспензии равен 7,00.

Вычислите долю каждой из фосфорсодержащих частиц, присутствующих в растворе, относительно их суммарной концентрации. Расчёты проводите в допущении, что ни один из компонентов почвы не взаимодействует ни с одним фосфорсодержащим компонентом.

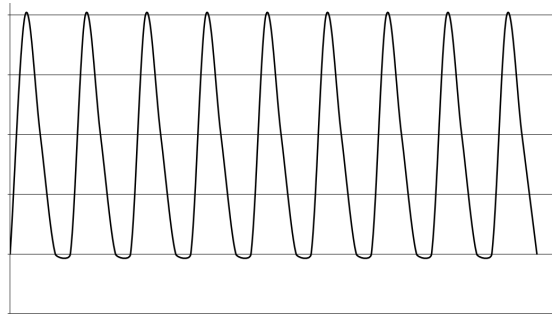
4. Цинк является важным микроэлементом, необходимым растениям для их роста. Растения могут поглощать цинк только в водорастворимой форме. В некотором образце почвенной воды, имеющей pH = 7,00, единственным источником цинка и фосфата является фосфат цинка. Подсчитайте концентрацию ионов $\mathrm{Zn^{2+}}$ и $\mathrm{PO_4^{3-}}$ в данном растворе. ПР(K_{sp}) для фосфата цинка равно $9{,}1 \cdot 10^{-33}$.

6 (**BZ-реакции**) Колебательные химические реакции являются выражением самоорганизации сложных химических систем. Эти реакции весьма разнообразны: BZ-реакции, реакция Брея — Либавски, реакция Бриггса — Раушера (периодические йодные часы) и так далее. Установлено, что автокаталитическую реакцию в растворе, содержащем щавелевую кислоту, перманганат калия и серную кислоту, которую на страницах второго тома «Основ химии» обсуждает Д. И. Менделеев, можно осуществить в колебательном режиме.

В середине XX столетия в биохимии были открыты циклические процессы. Борис Павлович Белоусов (1893–1970), заведующий лабораторией секретного медицинского института, в котором занимались в основном токсикологией, решил, что надо сделать химический аналог биохимического цикла. С этой целью он взял лимонную кислоту, исходное вещество цикла Кребса, и бромат калия, вспомнив, что в детстве он пользовался бертолетовой солью. Добавил небольшое количество соли церия(III), концентрированную серную кислоту и наблюдал периодическое окрашивание раствора в жёлтый цвет, цвет ионов Ce^{4+}. Так в 1951 году была открыта колебательная химическая реакция. По оценке Ильи Пригожина (лауреата Нобелевской премии по химии 1977 года) открытие Белоусова является «одним из важнейших экспериментов XX века».

В 60-х годах группа исследователей под руководством физика А. М. Жаботинского (Zhabotinsky) занялась химическим экспериментом, разработкой физических способов регистрации колебаний концентрации вещества и построением математических моделей химических реакций. В результате в химии появилось новое научное направление — исследование самоорганизующихся химических систем.

1. Почему график изменения оптической плотности раствора в ходе BZ-реакции имеет осциллирующий вид?



2. Проанализировав ФКН-механизм BZ-реакции, ответьте на вопросы:

а) почему бромид-анион играет роль ингибитора;
б) какая стадия BZ-реакции является каталитической;
в) почему BZ-реакция протекает в колебательном режиме?

Механизм BZ-реакции в кислом водном растворе, содержащем бромат калия $KBrO_3$, малоновую кислоту $CH_2(COOH)_2$, $Ce_2(SO_4)_3$ и достаточное количество бромид-ионов (Br^- является ингибитором автокаталитической реакции окисления Ce^{3+}), Филд (Field R. J.), Корош (Koros E.) и Нойес

(Noyes R. M.) представили процессами ***A*** (реакции R1, R2, R3, R7), ***B*** (реакции R4, R5, R6, R8) и ***C*** (реакции R9, R10):

$$BrO_3^- + Br^- + 2H^+ \rightarrow HBrO_2 + HOBr, \quad (R1)$$
$$HBrO_2 + Br^- + H^+ \rightarrow 2HOBr, \quad (R2)$$
$$HOBr + Br^- + H^+ \rightarrow Br_2 + H_2O, \quad (R3)$$
$$Br_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH)_2 + Br^- + H^+, \quad (R7)$$
$$HBrO_2 + BrO_3^- + H^+ \rightarrow 2BrO_2^\bullet + H_2O, \quad (R4)$$
$$2BrO_2^\bullet + 2Ce^{3+} + 2H^+ \rightarrow 2HBrO_2 + 2Ce^{4+}, \quad (R5)$$
$$2HBrO_2 \rightarrow HOBr + BrO_3^- + H^+, \quad (R6)$$
$$HOBr + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH_2) + H_2O. \quad (R8)$$

$$6Ce^{4+} + CH_2(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow 6Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 6H^+, \quad (R9)$$
$$4Ce^{4+} + BrCH(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow Br^- + 4Ce^{3+} + HCOOH + 2CO_2 + 5H^+. \quad (R10)$$

Процесс ***B*** идёт без участия Br^-.

Младшая лига

1 (**Необычные «оксиды»**) Химик-самоучка в иностранном научно-популярном журнале вычитал, что синтезированы два кислородных соединения серы I и II:

Соединение	I	II
Массовая доля серы, %	36,36	33,33
Формальная степень окисления серы	+7	+8

Первое вещество существует при низких температурах в виде маслянистой жидкости, а второе — твёрдое бесцветное вещество с температурой плавления +3 °C. Это было удивительно: сера находится в VIA группе и, имея 6 валентных электронов, не может иметь степень окисления выше чем +6. При взаимодействии одинакового числа моль соединений I и II с водой образуется одинаковое число моль бесцветного газа, поддерживающего горение, и образуется соединение серы в той же степени окисления.

1. Определите формулы соединений I и II.
2. Приведите структурные формулы соединений I и II, учитывая, что степень окисления серы в них одинакова.
3. Составьте уравнения реакций соединений с водой.

2 К 14,64 г смеси этилацетата и изопропилацетата добавили 60 мл водного раствора гидроксида калия с концентрацией 6 моль/л. Полученную смесь упарили, а сухой остаток прокалили. Массовая доля калия в полученном остатке оказалась равной 57,73 %.

Определите массовую долю этилацетата в исходной смеси.

3 (**«Синий раствор»**) После занятий в лаборатории был обнаружен сосуд, заполненный прозрачным раствором **X** синего цвета.

Добавление нескольких капель его в насыщенные растворы NaOH, HCl, Na_2CO_3, $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_3 и CH_3COONa даёт следующие неожиданные на первый взгляд результаты:

Действие	Наблюдаемые явления
раствор **X** + NaOH	фиолетовый осадок ↓ + розовый раствор
раствор **X** + HCl	—
раствор **X** + Na_2CO_3	зеленовато-бурый осадок ↓ + розовый раствор
раствор **X** + $K_4[Fe(CN)_6]$	красно-бурый осадок ↓ + оранжевый раствор
раствор **X** + раствор NH_3	фиолетовый раствор
раствор **X** + CH_3COONa	розовый раствор

Определите качественный состав раствора **X** и напишите уравнения описанных реакций, назовите продукты.

4 (**«Федот, да не тот».**) Вещество **A**, реагируя с Br_2, образует вещества **B** и **C**. Вещество **B** реагирует с пропиленом, образуя вещество **D**. Вещество **B** неорганической природы; его плотность по веществу **A** равна 4,1. При нейтрализации кислоты **B** раствором NaOH образуется вещество **A**. Вещество **A** в твёрдом виде тонет в воде. На спектре ПМР вещества **D** идентифицируются три пика, интенсивности которых соотносятся как 2 : 1 : 3.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A**–**D**.
2. Перечислите 5 различных веществ, подобных веществу **A**.
3. Объясните все процессы и явления, описанные в задаче.

5 Джолли и Бойль [Anal. Chem., **43**, 514, 1971] разработали методику титрования слабых кислот, растворённых в жидком аммиаке. Электроны платинового катода, погружённого в жидкий аммиак, содержащий в качестве электролита бромид калия, сольватируются аммиаком:

$$\bar{e}(\text{платина}) \rightarrow \bar{e}(\text{аммиак.})$$

Эти сольватированные электроны могут реагировать с любой слабой кислотой HA, образуя газообразный водород и сопряжённое кислоте основание:

$$\bar{e}(\text{аммиак}) + \text{HA} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{A}^-.$$

Для титрования в жидком аммиаке ячейку охлаждают смесью сухого льда со спиртом, используют платиновый вспомогательный анод и потенциометрический метод обнаружения конечной точки титрования.

Влажную пробу хлорида аммония, растворённую в жидком аммиаке, содержащем бромид калия, титровали сольватированными электронами, генерируемыми при постоянной силе тока, равной 50,99 мА. Первая конечная точка титрования, соответствующая превращению иона аммония в аммиак, обнаружена через 811,3 секунд. Вторая точка, соответствующая превращению молекулы воды в гидроксид-ион, была обнаружена через 948,6 секунд.

Рассчитайте массу (в мг) NH_4Cl и массовую долю воды в пробе влажного хлорида аммония.

6 (**Natrium hyposulfurosum $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**) Препарат назначается как противоядие при отравлениях йодом, хлором и цианистым калием. В первую мировую войну, в ходе которой Германия использовала отравляющие вещества, Natriithiosulfas применяли при изготовлении защитных масок.

Для лечения кожной болезни, вызванной чесоточным клещом, профессор М. П. Демьянович предложил протереть тело сначала 40%-ным раствором $Na_2S_2O_3$, а через 10 минут — 6%-ной соляной кислотой [*Сенов П. Л.* Курс фармацевтической химии. М.: Медицина, 1952. С. 92–93].

1. Раскройте химизм исцеляющего действия тиосульфат-иона, написав три ионно-молекулярных уравнения.
2. Укажите условия протекания реакции взаимодействия тиосульфат-иона с молекулой синильной кислоты.
3. Объясните уничтожение чесоточного клеща по способу Демьяновича.

Экспериментальный тур

Старшая лига

Большинство учёных полагает, что в VIII–XII веках н. э. предки якутов несколькими волнами мигрировали из области озера Байкал в бассейн Лены, Алдана и Вилюя, где они частично ассимилировали, а частично вытеснили эвенков и юкагиров, живших здесь ранее. Якуты традиционно занимались скотоводством, получив уникальный опыт разведения крупного рогатого скота в условиях резко континентального климата в северных широтах, коневодством, рыбной ловлей, охотой, развивали торговлю, кузнечное и военное дело.

С переменой основ быта изменилась и их пища. В то время, когда главное богатство якутов состояло из стад конного скота, пищу их преимущественно составляли кобылье молоко и кобылье мясо. Главным образом кобылье молоко шло на приготовление кумыса.

Кумыс — это кисломолочный напиток, получаемый в результате молочнокислого и спиртового брожения молочнокислыми бактериями. В зависимости от закваски, длительности и условий кумыс получается разным. Бывает кумыс весьма крепким, с повышенным содержанием спирта, который может опьянять, приводя человека в возбуждённо-хмельное состояние. Бывает кумыс, наоборот, успокаивающий, приводящий человека в сонное состояние.

Среднее содержание основных компонентов в кумысе приведено в таблице:

Компонент	Массовая доля, %
вода	91,0
белки	2,1
жиры	2,0
углеводы	1,8
этанол	1,5
молочная кислота	1,0
углекислый газ	0,6

При кумысном брожении молочный белок (казеин) превращается в легкоперевариваемые аминокислоты, а молочный сахар (лактоза) — в молочную кислоту, этиловый спирт, углекислоту и целый ряд полезных веществ. Всё это создаёт высокую питательность кумыса, лёгкую усвояемость, приятный вкус и аромат.

1 (**Качественное определение компонентов кумыса**) Образцы следующих веществ:

- вода;
- казеин (раствор);
- сахароза (раствор);
- лактоза (раствор);
- этанол (раствор);
- молочная кислота (2-гидроксипропановая кислота, раствор)

пронумерованы римскими цифрами **I–VI**. Концентрация растворённых веществ в растворах не превышает 10 %.

ВНИМАНИЕ! Учитывайте, что комбинация номера раствора и его содержимого у каждого участника *индивидуальна*.

1. С помощью имеющегося в наличии оборудования и реактивов попробуйте определить качественный состав образцов **I–VI**. Напишите уравнения возможных качественных реакций и опишите наблюдаемые явления.

2. Лактоза представляет собой дисахарид, построенный из остатков D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных $\beta(1 \to 4)$-гликозидной связью. Напишите уравнения реакций:

— молочнокислого брожения лактозы;
— спиртового брожения лактозы.

Какие ещё типы брожения углеводов вам известны? Приведите их названия без написания уравнений реакций.

2 (**Количественное определение этанола в кумысе**) Якутский кумыс получают из кобыльего молока следующим образом. В сырое молоко добавляют остатки старого кумыса, суората (якутский кефир) или закваски; полученную смесь тщательно перемешивают мутовкой (устаревшая деревянная кухонная утварь; аналог современного венчика) и оставляют на полтора-два дня в тёплом месте. Под действием бактерий закваски (преимущественно lactobacillus bulgaricus — болгарской палочки) параллельно протекают процессы молочнокислого и спиртового брожения. В зависимости от технологии получения содержание этанола в кумысе колеблется от 0,2 до более 40 % по массе.

Имеющийся на вашем рабочем месте исследуемый образец представляет собой якутский кумыс, полученный из кобыльего молока по описанному выше рецепту и разбавленный ровно в десять раз.

Ваша ***задача*** заключается в ***определении молярной концентрации этанола в кумысе*** по приведённой ниже методике.

Метод основан на способности этанола окисляться бихроматом калия $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде до соответствующей карбоновой кислоты. Оставшийся $K_2Cr_2O_7$ оттитровывается стандартным раствором $FeSO_4$ в присутствии индикатора N-фенилантраниловой кислоты — редокс-индикатора, способного образовывать в растворе свои взаимопревращающиеся окисленные или восстановленные формы в зависимости от потенциала системы.

Параллельно окислению этанола протекают:

- окисление молочной кислоты (2-гидроксипропионовой кислоты) до соответствующего кетона;
- окисление лактозы до соответствующей дикарбоновой кислоты.

Содержание молочной кислоты можно определить кислотно-основным титрованием по Тернеру, считая, что титруемая кислотность молока зависит **только** от содержания молочной кислоты. **Окислением прочих компонентов исследуемого образца следует пренебречь.**

Учтите этот факт и при расчёте массовой доли этанола в кумысе примите молярную концентрацию лактозы в исходном кобыльем молоке равной 4 мас. %, а плотность молока равной 1,030 г/мл.

Напишите методику определения этанола в кумысе.

Младшая лига

Большинство учёных полагает, что в VIII–XII веках н. э. предки якутов несколькими волнами мигрировали из области озера Байкал в бассейн Лены, Алдана и Вилюя, где они частично ассимилировали, а частично вытеснили эвенков и юкагиров, живших здесь ранее. Якуты традиционно занимались скотоводством, получив уникальный опыт разведения крупного рогатого скота в условиях резко континентального климата в северных широтах, коневодством, рыбной ловлей, охотой, развивали торговлю, кузнечное и военное дело. Одну из главных ролей в развитии всех остальных отраслей играла металлургия.

Быт XIX века был достаточно подробно описан Вацлавом Леопольдовичем Серошевским, польским учёным-этнографом, отбывавшим в Якутии ссылку в 1880–1892 гг., в его монографии «Якуты. Опыт этнографического исследования». Этот труд считается наиболее полным исследованием по этнографии Якутии и является настольной книгой историков Якутии и тюркологов.

Ниже приведены выдержки учёного касательно роли металлов в быту якутов XIX века.

«…Из металлов якутам знакомы **железо**, **медь**, **серебро**, **олово**, **свинец**, **цинк**, золото, сплавы **бронза** и **латунь**. Качество предметов, обращающихся среди якутов, самое разнообразное и различается по цене.

<…>

По значению и распространённости на первое место следует поставить **железо**. Это, кроме того, единственный металл, который в настоящий момент якуты добывают из руды

<…>

В пользу того, что **медь** якутам знакома с незапамятных времён, говорит схожесть якутского наименования этого металла *алтан* с татарским наименованием меди. **Олово** якуты зовут по-монгольски *хорголдьун*; это значит по-татарски **свинец**, а **свинец** якуты зовут по-русски.

<…>

Я знаю только один случай добывания якутами **свинца** из руды. Делал это верхоянский кузнец Румянцев; он в 1882 году и раньше выплавлял

этот металл из руды, найденной им недалеко от Екатерининских рудников в верховьях реки Дуолголах.

<…>

Цинка якуты совершенно не знают, он попадает в русских товарах только в сплавах, как **латунь**.

<…>

Бронзу якуты знают; поделки из неё у них довольно редки и ценятся низко. Любимый их металл для украшений — **серебро**; золото они не любят. „Что в нём красивого — та же **медь**!“ — говорили мне якуты. Другое дело — **серебро**; желая выразить высшую степень красоты, они говорят: „*кёмюхюмогото*“, и любовное, ласкательное их имя — „*кёмюс*“…»

1 (**Качественное определение металлов и сплавов**) Образцы перечисленных во введении металлов (кроме золота) и сплавов (принять содержащими по два металла), пронумерованных римскими цифрами **I–VIII**, были растворены в реагентах, указанных в нижеприведённой таблице.

Исходный металл или сплав	Растворяющий реагент
Fe	разбавленная HNO_3
Cu	разбавленная HNO_3
Ag	разбавленная HNO_3
Pb	разбавленная HNO_3
Sn	смесь концентрированных растворов HNO_3 и HCl
Zn	разбавленная HNO_3
латунь	разбавленная HNO_3
бронза	смесь концентрированных растворов HNO_3 и HCl

Полученные растворы отфильтрованы и разбавлены дистиллированной водой до установления массовой доли катионов металлов в растворе не более 10 %.

1. С помощью имеющегося в наличии оборудования и реактивов попробуйте определить качественный состав растворов **I–VIII**. Напишите уравнения осуществлённых реакций.

2. Напишите уравнения реакций растворения исходных *металлов* в растворяющих реагентах, приведённых в таблице. При необходимости укажите дополнительные условия протекания реакций.

2 (**Количественное определение металлов в латуни**) Латунь была известна уже древним римлянам. Они получали её, сплавляя медь с галмеем. Путём сплавления металлов латунь впервые была получена в Англии в 1781 году. В XIX веке в Западной Европе и России латунь использовали в качестве поддельного золота.

Во времена Августа в Риме латунь называлась «аурихалк», из неё чеканились сестерции и дупондии. Аурихалк получил название от цвета сплава, похожего на цвет золота.

Латунь представляет собой сплав из двух металлов. Раствор этого сплава, находящийся в вашем распоряжении, был приготовлен следующим образом.

Навеска образца латуни массой 2,3040 г была растворена в избытке азотной кислоты, и полученный раствор доведён до ровно 1 л.

Ваша ***задача*** заключается в ***определении массовой доли двух металлов в этом сплаве***. Предложите методику определения содержания металлов в сплаве с помощью имеющихся реактивов и растворов с точной концентрацией.

Ход работы

Отбирают пипеткой Мора 10 мл исследуемого раствора в колбу Эрленмейера, добавляют 4 мл 10 % раствора H_2SO_4, 10 мл 5 % раствора KI. Колбу закрывают куском ваты и ожидают 10 мин. По истечении указанного времени титруют выделившийся йод 0,1 М раствором $Na_2S_2O_3$ (*точную концентрацию смотрите на этикетке вашего раствора*), добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 % раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания окраски раствора. Окраска не должна возвращаться в течение 5 минут.

Объём израсходованного титранта записывается с обозначением V_1.

Рекомендуется проведение не менее трёх титрований для получения сходящихся результатов. Исходя из значений V_1 можно рассчитать содержание **меди** в растворе. Так как сплав состоит из двух металлов, рассчитать содержание **цинка** не составит труда.

Решения

Теоретический тур

Старшая лига

1 Возможные изомеры:

1) $C_2H_5NO_2$ — нитроэтан;
2) C_2H_5ONO — этилнитрит;
3) $H_2C(NH_2^+)COOH \longleftrightarrow H_2C(NH_3)COO^-$ — глицин (аминоуксусная кислота);

4) $HOCH_2CH{=}NOH$ — оксим гликолевого альдегида;
5) $H_3C{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NHOHN$ — ацетилгидроксиламин.

Уравнения реакций:

1) нитросоединение

$$C_2H_5NO_2 + 6H \xrightarrow{\text{кат.}} C_2H_5NH_2 + 2H_2O;$$

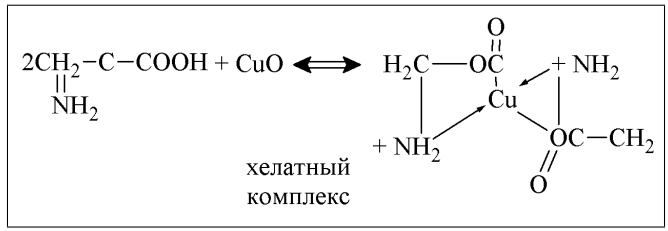
2) сложный эфир

а) $$C_2H_5ON{=}O + 4H \xrightarrow{\text{кат.}} C_2H_5OH + NH_2OH$$

или

б) $$C_2H_5ON{=}O + KOH \rightarrow C_2H_5OH + KNO_2;$$

3)



2 **Ответ на вопрос 1.** Дентатность молекулы порфирина(IX) равна четырём, так как она занимает четыре координационных места из пяти катиона железа(II). При отсутствии кислорода комплекс имеет форму пирамиды, катион Fe^{2+} которой на 0,8 Å приподнят над квадратом полости за счёт образования связи с третичным атомом азота гетероцикла гистидина, вторичный атом углерода которого соединён с глобином.

Ответ на вопрос 2. Молекула гемоглобина содержит четыре гема, которые располагаются в специальных углублениях на поверхности четвертичной структуры глобина, расположенных на большом расстоянии друг от друга.

Ответ на вопрос 3. В геме катион железа удерживается двумя донорно-акцепторными связями, образованными электронными парами атомов азота двух пиррольных колец порфирина(IX), а также двумя ковалентными связями, образовавшимися в результате замещения атомов водорода двух NH-групп молекулы-рецептора. Благодаря эффекту резонанса связи Fe^{2+} с четырьмя атомами азота пиррольных колец характеризуются одинаковой длиной и энергией.

Ответ на вопрос 4. Размеры координационных полостей тетрапиррольных порфириновых макроциклов диаметром около 4 Å достаточны

для катионов и малы для включения анионов, радиусы которых, как правило, превышают катионные радиусы.

Расширенные порфирины (порфирины с расширенной π-электронной системой) имеют относительно большую жёсткую макроциклическую полость диаметром примерно 5,5 Å, содержат пять (как на рисунке справа) или более пиррольных остатков, имеющих в качестве заместителей группы атомов, которые обладают акцепторными свойствами. На приведённом в задании рисунке фторид-анион связан с атомами азота пяти пиррольных остатков по схеме

$$:\mathrm{N^+—H\ldots F^-}.$$

3 1. Вещество X — неустойчивое соединение азота.

- При растворении в воде даёт щелочную реакцию, с кислотой образует соль, значит вещество с основными свойствами.
- Реакции $\mathrm{X \to \overset{-3}{N}H_3}$ и $\mathrm{X \to \overset{+3}{H}NO_2}$ — вещество проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства.
- Предположение — производное аммиака, если содержит OH группу, то $\mathrm{\overset{-1}{N}H_2OH}$ — гидроксиламин.
- $PV = \nu RT\nu(\mathrm{NH_3}) = \dfrac{PV}{RT} = \dfrac{100 \cdot 10^3\ \text{Па} \times 2{,}435 \cdot 10^{-3}\ \text{м}^3}{8{,}31\ \dfrac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \times 293\ \text{К}} = 0{,}10\ \text{моль}.$

$$\overset{9{,}9\ \text{г}}{\mathrm{X}} \xrightarrow{\mathrm{t}} \overset{0{,}1\ \text{моль}}{\mathrm{NH_3}} + \ldots, \qquad \overset{9{,}9\ \text{г}}{\mathrm{X}} + \mathrm{H_2S} \to \overset{0{,}3\ \text{моль}}{\mathrm{NH_3}} + \mathrm{S} + \ldots,$$

$$\mathrm{H_2S} - 2e^- \to \mathrm{S} + 2\mathrm{H^+}, \qquad \frac{\mathrm{NH_2OH} + 2\mathrm{H^+} + 2e^- \to \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}}{\mathrm{NH_2OH} + \mathrm{H_2S} \to \mathrm{S} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O}},$$

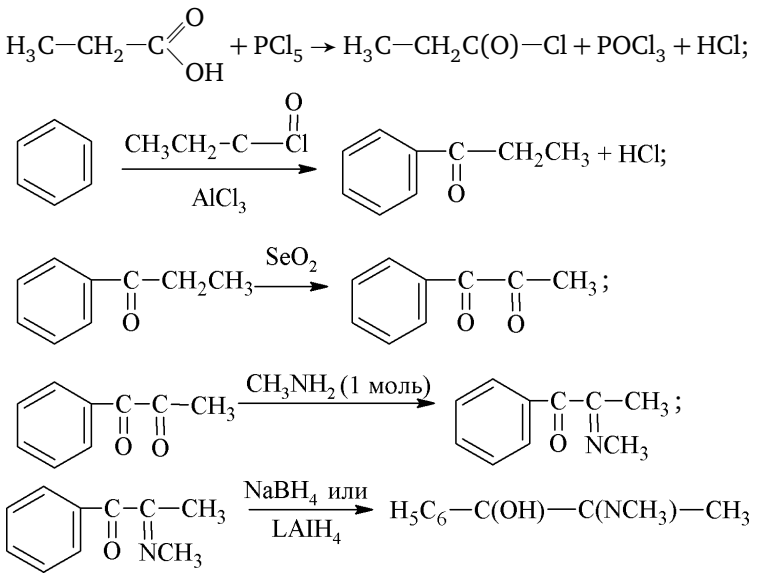
$$M(\mathrm{NH_2OH}) = 14 + 3 + 16 = 33\ \text{г/моль},$$

$$\nu(\mathrm{NH_2OH}) = \frac{m}{M} = \frac{9{,}9\ \text{г}}{33\ \text{г/моль}} = 0{,}30\ \text{моль},$$

$$\nu(\mathrm{NH_2OH}) = \nu(\mathrm{NH_3}) = 0{,}30\ \text{моль}.$$

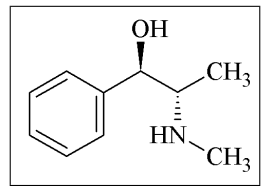
2. Уравнения реакций:
реакция 1: $\mathrm{NH_2OH + H_2O \to NH_3OH^+ + OH^-}$;
реакция 2: $\mathrm{NH_2OH + HCl \to (NH_3OH)Cl}$, $\mathrm{(NH_3OH)Cl \to NH_3OH^+ + Cl^-}$;
реакция 3: $\mathrm{3NH_2OH \xrightarrow{t} NH_3 + N_2 + 3H_2O}$;
реакция 4: $\mathrm{NH_2OH + H_2S \to S + NH_3 + H_2O}$;
реакция 5: $\mathrm{NH_2OH + O_2 \to HNO_2 + H_2O}$.

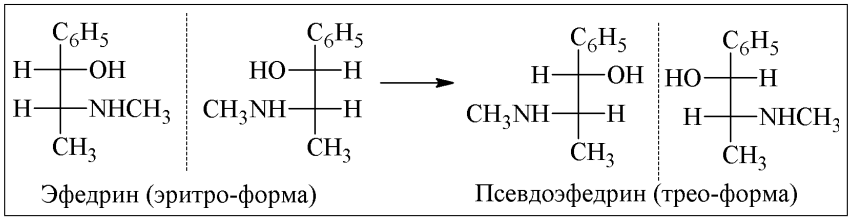
4 1.



2. Эфедрин действует возбуждающе на симпатические нервы и повышает артериальное давление, что связано с сосудосуживающим действием, то есть эфедрин по характеру действия близок адреналину. Применяется главным образом при бронхиальной астме и пониженном артериальном давлении.

3. Эфедрин имеет четыре стереоизомера, так как в молекуле два асимметрических (хиральных) атома углерода:





5 1. Сопряжённое основание образуется при отщеплении протона, это HPO_4^{2-}. Константа основности:

$$K_b = \frac{[H_2PO_4^-][OH^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+][OH^-]}{[HPO_4^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{K_{2a}},$$

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14 - 7{,}21 = 6{,}79.$$

2. $c(H_3PO_4) = \dfrac{w \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot M(H_3PO_4)} = 5{,}10 \cdot 10^{-3}$ М,

$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] = c(H_3PO_4)$, $\quad \dfrac{[H^+][H_2PO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} = K_{1a}$,

$[H^+] = [H_2PO_4^{2-}] = x$, $\quad \dfrac{x^2}{5{,}10 \cdot 10^{-3} - x} = 10^{-2{,}12}$,

$x = 3{,}49 \cdot 10^{-3}$, $\quad pH = -\lg x = 2{,}46$.

3. $\alpha(PO_4^{3-}) = \dfrac{K_{1a}K_{2a}K_{3a}}{[H^+]^3 + K^{1a}[H^+]^2 + K_{1a}K^{2a}[H^+] + K_{1a}K_{2a}K_{3a}} = 1{,}83 \cdot 10^{-6}$,

$\alpha(HPO_4^{2-}) = \dfrac{\alpha(PO_4^{3-})[H^+]}{K_{3a}} = 0{,}381$,

$\alpha(H_2PO_4^-) = \dfrac{\alpha(HPO_4^{2-})[H^+]}{K_{2a}} = 0{,}618$,

$\alpha(H_3PO_4) = \dfrac{\alpha(H_2PO_4^-)[H^+]}{K_{1a}} = 8{,}15 \cdot 10^{-6}$.

4. $Zn_3(PO_4)_2 = 3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-}$.

Обозначим через s растворимость $Zn_3(PO_4)_2$, тогда

$$[Zn^{2+}] = 3s, \quad [PO_4^{3-}] = 2s \cdot \alpha(PO_4^{3-}), \quad ПР = (3s)^3 \cdot (2s)^2 \cdot \alpha(PO_4^{3-})^2,$$

где $\alpha(PO_4^{3-})$ для pH 7,0 берём из пункта 3:

$$s = \sqrt[5]{\frac{9{,}1 \cdot 10^{-33}}{4 \cdot 27 \cdot (1{,}83 \cdot 10^{-6})^2}} = 3{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$[Zn^{2+}] = 9{,}06 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, \quad [PO_4^{3-}] = 1{,}10 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}.$$

6 1. Периодичность изменения оптической плотности в ходе протекания BZ-реакции обусловлена периодичностью изменения во времени-пространстве содержания окрашенных в жёлтый цвет катионов Ce^{4+}.

График А. М. Жаботинского опубликован в журнале «Биофизика» (1975. № 3).

2. а) Br^-, участвуя в реакции (R2), понижает концентрацию бромистой кислоты $HBrO_2$, без которой не идёт окисление Ce^{3+} по реакции (R5).

б) Реакция называется автокаталитической, если она ускоряется одним из продуктов реакции. Отличие автокаталитической реакции от каталитической заключается в том, что концентрация продукта-катализатора в ходе реакции увеличивается — вспомните хорошо вам известную реакцию взаимодействия MnO_4^- с $H_2C_2O_4$ в присутствии H^+, которая упоминалась в самом начале этой задачи.

Из ФКН-механизма следует, что автокаталитической является стадия, представленная реакциями (R4) и (R5), то есть $HBrO_2$ является автокатализатором.

в) Автокаталитическая стадия характеризуется периодом индукции, когда из-за наличия ингибитора Br^- скорость реакций (R4) и (R5) мала. В это время идут реакции процесса А, и в растворе церий существует в восстановленной форме. По истечении периода индукции начинается самоускоряющееся быстрое окисление Ce^{3+} и раствор окрашивается в жёлтый цвет. Цикл замыкается и затем повторяется.

Экспериментальный тур

Старшая лига

1 Качественное определение компонентов кумыса.

	Метиленовый синий	$CuSO_4$/NaOH	Na_2CO_3
вода	—	—	—
казеин	—	окраска раствора от фиолетовой до красной (нагревание)	—
сахароза	—	светло-синяя окраска	—
лактоза	обесцвечивание; при встряхивании окраска возвращается	светло-синяя окраска	—
этанол	—	—	—
молочная кислота	—	при добавлении в полученный $Cu(OH)_2$ осадок растворяется	выделение бесцветного газа

Примерный ход определения

1. К небольшому количеству исследуемых растворов прибавляется по каплям раствор Na_2CO_3:
   - в растворе, где выделяется бесцветный газ, предполагается наличие **молочной кислоты**, и его можно отложить в сторону.

2. К небольшому количеству исследуемых растворов прибавляется по каплям раствор NaOH, а затем раствор $CuSO_4$:
   - в растворе, где образовалось фиолетовое окрашивание, предполагается наличие **казеина**;
   - в растворе, где образовалось светло-синее окрашивание, предполагается наличие **лактозы** или **сахарозы**.

3. к небольшому количеству оставшихся предполагаемых углеводов добавляется небольшое количество метиленового синего:
   - в растворе, где произошло обесцвечивание, предполагается наличие **лактозы** как восстанавливающего углевода.

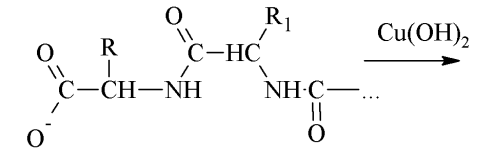
4. Оставшиеся неизвестные растворыподвергаются органолептическому анализу, а именно определяются по запаху:

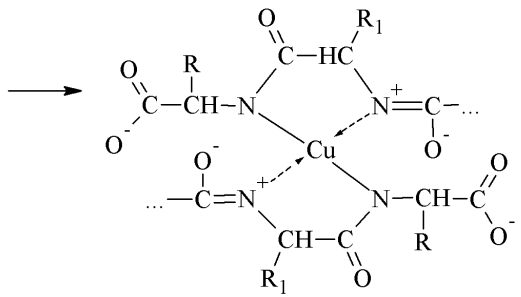
- в сосуде с характерным запахом предполагается наличие **этилового спирта.**

5. Оставшийся «раствор» является **водой**.

Качественные реакции

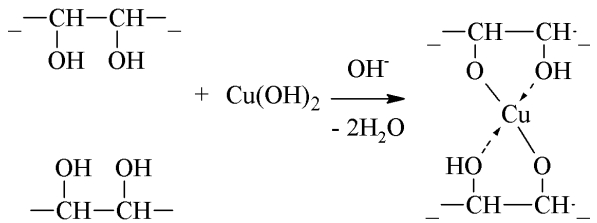
***Казеин*:**





Образуется комплекс меди

***Лактоза и сахароза*:**



Образуется комплекс меди

***Молочная кислота*:**

$$2CH_3{-}CH(OH){-}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3{-}CH(OH){-}COONa + H_2O + CO_2.$$

***Лактоза*:**

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{12} + H.$$

Через некоторое время после добавления к раствору лактозы раствора гидроксида натрия и небольшого количества раствора метиленового синего окраска исчезает. При перемешивании раствора окраска возвращается. Такие изменения окраски можно наблюдать много раз. Это объясняется тем, что метиленовый синий присоединяет водород, отщепляющийся при дегидрировании лактозы, превращаясь в бесцветное соединение. Это бесцветное соединение окисляется кислородом воздуха в метиленовый синий, и вновь появляется голубая окраска. В процессе реакции индикатор практически не расходуется, являясь типичным катализатором окисления лактозы до галактоглюконовой кислоты.

2 Количественное определение этанола в кумысе. Уравнения реакций

$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \to 3CH_3COOH + 2K_2SO_4 + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O;$$

$$3CH_3{-}CH(OH){-}COOH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \to$$
$$\to 3CH_3COOH + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O;$$

$$R(CHO)(CH_2OH) + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \to$$
$$\to R(COOH)_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 5H_2O;$$

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \to K_2SO_4 + 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O;$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \to 4C_2H_5OH + 4CO_2;$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} \to 4C_3H_6O_3 + H_2O.$$

Расчётные формулы

Кислотность кумыса:

$$C(\text{мол. кисл.}) = 0{,}0988 \cdot \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{кумыса})};$$

$$C(K_2Cr_2O_7) = \frac{m(K_2Cr_2O_7)}{0{,}1}; \quad C(FeSO_4) = \frac{6C(K_2Cr_2O_7)\,V(K_2Cr_2O_7)}{V(FeSO_4)};$$

$$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{C(FeSO_4)\,V(FeSO_4)}{6} \quad \text{(избыток бихромата)}.$$

Затрачено на окисление:

$$C(K_2Cr_2O_7)\,V(K_2Cr_2O_7) - n(K_2Cr_2O_7) = n_{\text{затр}}(K_2Cr_2O_7).$$

100 г молока имеют объём $\frac{100}{1{,}03} = 97{,}09$ мл.

В молоке $C(\text{лакт}) = \frac{4}{342 \cdot 0{,}09709} = 0{,}12$ моль/л.

Учитывая разбавление, получаем 0,012 моль/л.

$$n_{\text{затр}}(K_2Cr_2O_7) = \frac{2n(C_2H_5OH)}{3} + C(\text{мол. кисл.}) \cdot \frac{V(\text{кумыса})}{3} + \\ + \left(0{,}012 \cdot V(\text{кумыса}) - C(\text{мол. кисл.}) \cdot \frac{V(\text{кумыса})}{4} - \frac{n(C_2H_5OH)}{4}\right);$$

$$n(C_2H_5OH) = \frac{1}{0{,}4167}\left(n_{\text{затр}}(K_2Cr_2O_7) - C(\text{мол. кисл.}) \cdot \frac{V(\text{кумыса})}{3} + \right. \\ \left. + C(\text{мол. кисл.}) \cdot \frac{V(\text{кумыса})}{4} - 0{,}012 \cdot V(\text{кумыса})\right).$$

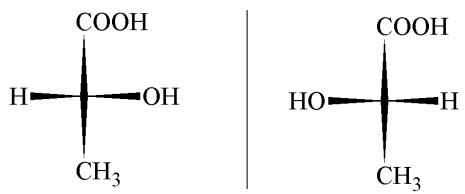
Количество дихромата калия, затраченное на окисление этанола:

$$n(K_2Cr_2O_7) = n(K_2Cr_2O_7 \text{ в аликвоте}) - \\ - \left(\frac{n(C_3H_6O_3}{3} + n(C_{12}H_{22}O_{11})\right) - \frac{C(FeSO_4)\,V(FeSO_4)}{6}.$$

$$n(C_2H_5OH) = \frac{3n(K_2Cr_2O_7)}{2}; \quad C(C_2H_5OH) = \frac{10n(C_2H_5OH)}{V(\text{кумыс})}.$$

Ответы на теоретические вопросы

1. Проекционные формы Фишера для левой и правой изомерных форм:



(-) D-молочная кислота (+) L-молочная кислота

2. Принцип работы редокс-индикаторов заключается в их способности образовывать различные окрашенные формы в зависимости от электродного потенциала системы. При титровании в точке эквивалентности происходит скачкообразное изменение потенциала системы за счёт значительного преобладания одной окислительно-восстановительной пары над другой. Если область работы индикатора лежит в пределах разности потенциалов окисленной и восстановленной пары, то наблюдается изменение окраски за счёт перехода индикатора в другую форму.

3. Уравнения реакций брожения лактозы:

молочнокислое брожение: $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 4C_3H_6O_3 + H_2O$;

спиртовое брожение: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \to 4C_2H_5OH + 4CO_2$.

Необходимо представление уравнений реакций в структурном виде. Написание уравнений реакций в молекулярной форме оценивается неполным баллом.

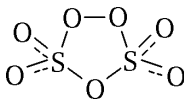
Также существуют другие типы брожения: **масляно-кислое** и **уксуснокислое**.

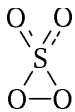
Младшая лига

1 1. Определение формулы:

1) I — S_xO_y: $\frac{x}{y} = \frac{36{,}36}{32} : \frac{63{,}64}{16} = 1{,}136 : 3{,}977 = 1 : 3{,}5 = 2 : 7$;
откуда получаем формулу $\overset{+7}{S_2}O_7$;
2) II — S_xO_y: $\frac{x}{y} = \frac{33{,}33}{32} : \frac{66{,}67}{16} = 1{,}04 : 4{,}16 = 1 : 4$,
откуда получаем формулу $\overset{+8}{S}O_4$.

2. Структурные формулы:

1) I — $\overset{+6}{S_2}O_5(O_2)$  ;

2) II — $\overset{+6}{S}O_2(O_2)$  .

3. Взаимодействие с водой:

1) $2S_2O_5(O_2) + 4H_2O = 4H_2SO_4 + O_2\uparrow$;
2) $2SO_2(O_2) + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$.

2 Оба эфира в растворе щёлочи гидролизуются:

$$CH_3COOC_2H_5 + KOH = CH_3COOK + C_2H_5OH,$$
$$CH_3COOC_3H_7 + KOH = CH_3COOK + C_3H_7OH.$$

При испарении раствора вода и спирты улетают, остаётся только ацетат калия. Количество КОН в растворе $6 \cdot 0{,}06 = 0{,}36$ моль. Даже если бы исходная смесь состояла только из более лёгкого этилацетата, его было бы только $\frac{14{,}64}{88} = 0{,}167$ моль, т. е. количество щёлочи более чем в 2 раза превышает количество эфиров.

При прокаливании ацетата калия с избытком щёлочи идёт реакция

$$CH_3COOK + KOH = CH_4 + K_2CO_3.$$

Таким образом, полученный остаток состоит из K_2CO_3 (x моль) и избытка KOH (y моль), причём общее количество калия в нём 0,36 моль, а массовая доля 0,5773:

$$2x + y = 0{,}36, \quad \frac{78x + 39y}{138x + 56y} = 0{,}5773.$$

Решая систему, получаем $x = 0{,}16$, $y = 0{,}04$. Следовательно, сумма молей эфиров в смеси равна 0,16 при массе 14,64.

Далее можно решать систему, а можно составить одно уравнение, обозначив за ω массовую долю этилацетата в смеси:

$$\frac{14{,}64\omega}{88} + \frac{14{,}64(1-\omega)}{102} = 0{,}16,$$

откуда $\omega = 0{,}7213$ или 72,13 %.

3 Скорее всего, **X** — раствор соли меди(II) (прозрачный, синего цвета).

Однако окраска осадков, образующихся при добавлении раствора **X** к различным реактивам, среди которых есть реактивы и на катион Cu^{2+}, немного отличается от ожидаемой.

Приведём сравнение.

Действие	Ожидаемые явления	Наблюдаемые явления
1) раствор **X** + NaOH	голубой осадок + бесцветный раствор	фиолетовый осадок ↓ + розовый раствор
2) раствор **X** + HCl	—	—
3) раствор **X** + Na_2CO_3	зеленоватый осадок + бесцветный раствор	зеленовато-бурый осадок ↓ + розовый раствор
4) раствор **X** + $K_4[Fe(CN)_6]$	красно-бурый осадок + жёлтый раствор	красно-бурый осадок ↓ + оранжевый раствор
5) раствор **X** + раствор NH_3	синий раствор	фиолетовый раствор
6) раствор **X** + CH_3COONa	—	розовый раствор

Розовая окраска полученных растворов в действиях 1, 3 и оранжевая окраска вместо жёлтой в действии 4, дают понять, что в растворе **X** помимо Cu^{2+} растворён некий компонент, способный при добавлении к перечисленным реактивам давать окраску, независимую от окраски продуктов реакции между Cu^{2+} и реактивами.

Выход на этот компонент может иметь результат действия 6:

$$\mathbf{X} + CH_3COOH = \text{розовый раствор}.$$

Ни CH_3COO^-, ни H^+ сами по себе не дают подобной качественной реакции ни на один известный неорганический ион. Однако вследствие гидролиза водный раствор ацетата натрия, имеющий щелочную реакцию среды, способен давать розовую окраску с индикатором фенолфталеином.

Отсюда понятно, что в остальных случаях (с реактивами, растворы которых имеют щелочную реакцию среды, — NaOH, Na_2CO_3, $K_4[Fe(CN)_6]$, NH_3) появляющаяся розовая окраска фенолфталеина визуально изменяла цвета продуктов реакции Cu^{2+} с реактивами.

Уравнения реакций:

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4;$$
(гидроксид меди)

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow;$$
(основной карбонат меди)

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4;$$
(гексацианоферрат меди)

$$CuSO_4 + NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4.$$
(сульфат тетрааммин меди)

Верны реакции с участием и других соединений меди, а также ионные реакции.

4 1. При нейтрализации кислоты **B** образуются соль и вода. Следовательно, вещество **A** либо соль, либо вода, либо результат разложения соли.

Распишем плотность вещества **B** по веществу **A**: так как плотность у вещества **B** больше, чем у вещества **A**

$$\frac{80 \cdot n + X}{M(\mathbf{A})} = 4{,}1,$$

где n, X, $M(\mathbf{A})$ — целые числа; n — число атомов брома; $M(\mathbf{A})$ — молярная масса вещества **A**; X — неизвестная часть вещества **B**.

Преобразуем:

$$80 \cdot n + X = M(\mathbf{A}) \cdot 4{,}1.$$

Из этого следует, что $M(\mathbf{A})$ кратно 10 и больше 10, так как правая часть уравнения должна быть целой и X меньше чем $M(\mathbf{A})$. Этим условиям удовлетворяют только $M(\mathbf{A}) = 20$; $X = 2$ и $M(\mathbf{B}) = 82$.

Этим числам соответствует только тяжёлая вода D_2O (вещество **A**) и бромодейтерийная кислота DBr (вещество **B**). Соответственно, вещество **C** — это DBrO, а вещество **D** — это $DH_2C{-}CHBr{-}CH_3$.

2. Судя по ПМР-спектру, в веществе **D** присутствуют три различных вида атомов водорода, причём соотношение их не изменилось по сравнению с пропиленом. Из этого делается вывод, что произошла реакция присоединения по двойной связи. Однако в веществе **B** нет водорода.

ПМР-спектроскопия не детектирует дейтерий, в силу того что его химический сдвиг лежит далеко за пределами шкалы химических сдвигов протонов.

Химические реакции:

1) $D_2O + Br_2 = DBr + DBrO$;
2) $DBrO + NaOH = NaBrO + DHO$;
3) $DBr + H_2C = CH{-}CH_3 = DH_2C{-}CHBr{-}CH_3$.

3. Вещества, подобные тяжёлой воде, — это DHO, H_2O, THO, T_2O, TDO и т. д.

То, что при нейтрализации кислоты **B** получается вещество **A**, объясняется тем, что происходит изотопный обмен между молекулами полутяжёлой воды и получается смесь: $2HDO \longleftrightarrow H_2O + D_2O$.

Тяжёлая вода в твёрдом виде (лёд) тонет в обычной воде ввиду большей плотности.

5 1. Найдём количество электричества, затраченное на взаимодействие катионов аммония с сольватированными электронами катода:

$$NH_4^+ + \bar{e}_{solv} \to NH_3 + \frac{1}{2}H_2: \quad Q = I \cdot t = 0{,}05099 \cdot 811{,}3 = 41{,}37 \text{ Кл}.$$

2. Зная количество электричества, по формуле Фарадея вычислим массу хлорида аммония:

$$m_{NH4Cl} = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F} = \frac{41{,}37 \cdot 53{,}49 \cdot 1000}{1 \cdot 96500} = 22{,}93 \text{ мг}.$$

3. Найдём количество электричества, затраченное на взаимодействие молекул гигроскопической воды с сольватированными электронами катода:

$$HOH^+ + \bar{e}_{solv} \to OH^- + \frac{1}{2}H_2: \quad Q = I \cdot t = 0{,}05099(948{,}6 - 811{,}3) = 7{,}00 \text{ Кл}.$$

4. Имеем $m_{HOH} = \dfrac{7{,}00 \cdot 18{,}02 \cdot 1000}{1 \cdot 96500} = 1{,}31$ мг.

5. Зная массу хлорида аммония и массу гигроскопической воды, найдём массу влажного хлорида аммония:

$$m_{NH4Cl} + m_{HOH} = 22{,}93 + 1{,}31 = 24{,}24 \text{ мг}.$$

6. Вычислим массовую долю гигроскопической воды:
24,24 мг пробы — 100 %;
1,31 мг воды — w % $w_{HOH} = 5{,}40$ %.
Ответ: 22,93 мг; 5,40 %.

6 1. $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$,
$Cl_2 + S_2O_3^{2-} + H_2O = 2HCl + S + SO_4^{2-}$ (с бромом аналогично),
$CN^- + S_2O_3^{2-} = SCN^- + SO_3^{2-}$.

2. Реакция взаимодействия тиосульфат-иона с молекулой циановодородной кислоты идёт в присутствии кислорода и фермента *роданазы*, поступающей из клеток печени:

$$HCN + S_2O_3^{2-} + O \xrightarrow{\text{роданаза}} HCNS + SO_4^{2-}.$$

3. $S_2O_3^{2-} + 2H^+ = H_2O + S + SO_2$.

Мелкодисперсная сера и диоксид серы являются инсектицидами, то есть средствами химической борьбы с вредными насекомыми (лат. insect насекомые + caedere убивать).

Экспериментальный тур

Младшая лига

1 Качественное определение металлов и сплавов

	HCl	$K_3[Fe(CN)_6]$	Дитизон
Zn^{2+}	—	жёлто-оранжевый осадок	фиолетовый
Fe^{3+}	—	тёмно-синий раствор	—
Sn^{+4}	—	—	—
Cu^{2+}	—	бурый осадок	—
Pb^{2+}	белый осадок, растворимый при нагревании	—	—
Ag^+	белый осадок	оранжевый осадок	оранжевый
Cu/Sn	—	бурый осадок	—
Cu/Zn	—	бурый осадок	фиолетово-красный

Примерный ход определения

1. К небольшому количеству исследуемых растворов прибавляется по каплям $K_3[Fe(CN)_6]$:

- в растворе, где образовался тёмно-синий раствор, предполагается наличие Fe^{3+};
- в растворе, где выпал бурый осадок, предполагается наличие Cu^{2+}, Cu^{2+}/Sn^{+} (бронза) и Cu^{2+}/Zn^{2+} (различение в п. 3);
- в растворе, где выпал жёлто-оранжевый осадок, предполагается наличие Zn^{2+};
- в растворе, где выпал оранжевый осадок, предполагается наличие Ag^{+};
- растворы, в которых не произошло видимых изменений, определяются в п. 2.

2. К небольшому количеству указанных растворов прибавляется по каплям сначала HCl. В пробирке с осадком находится свинец Pb^{2+}, а в другой — Sn^{4+}.

3. К исследуемым растворам голубого цвета приливается по каплям раствор $AgNO_3$, определённый в п. 1. Раствор, в котором выпал осадок белого цвета, содержит анионы хлора Cl^{-} и, следовательно, содержат Cu^{2+}/Sn^{2+}. В оставшиеся два окрашенных раствора добавляются несколько капель дитизона. Появление розовой окраски говорит о наличии раствора Cu^{2+}/Zn^{2+}.

Уравнения качественных реакций

Zn^{2+}	
HCl	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]$
дитизон	Zn^{2+} + дитизон = дитизонат цинка (ярко-красный раствор)
Cu^{2+}	
HCl	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	$3Cu^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Cu_3[Fe(CN)_6]_2$
дитизон	—
Sn^{4+}	
HCl	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	
дитизон	—
Pb^{2+}	
HCl	$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$
$K_3[Fe(CN)_6]$	—
дитизон	—
Ag^+	
HCl	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$
$K_3[Fe(CN)_6]$	$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = Ag_3[Fe(CN)_6]$
дитизон	Ag^+ + дитизон = дитизонат серебра (оранжевый раствор)
Fe^{3+}	
HCl	—
$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe^{3+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]$
дитизон	—

Уравнения реакций растворения исходных металлов

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O,$$
$$3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \text{ (нагревание)},$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O + 5H_2O \text{ (нагревание)},$$
$$3Cu + 8HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$
$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O \text{ (нагревание)},$$
$$3Sn + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[SnCl_6] + 4NO + 8H_2O.$$

В уравнениях качественных реакций $[SnCl_6]^{2-}$ записывается как Sn^{4+}, что является допустимым и одинаково верным.

2 Количественное определение металлов в латуни

В результате проведённого качественного анализа должен быть сделан вывод о наличии в растворе катионов Cu^{2+} и Zn^{2+}.

На первом этапе производится количественное определение меди в растворе; на втором этапе — количественное определение цинка.

Протекающие процессы описываются следующими уравнениями:

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2, \quad 2S_2O_3^{2-} + I_2 = 2I^- + S_4O_6^{2-}.$$

Концентрация Cu^{2+} в растворе вычисляется по формуле

$$C(Cu^{2+}) = \frac{C(Na_2S_2O_3)V_1(Na_2S_2O_3)}{V(Cu^{2+})}.$$

Концентрация Zn^{2+} в растворе вычисляется по формуле

$$C(Zn^{2+}) = \frac{m\ (\text{латунь}) - C(Cu^{2+}) \cdot 64\ \text{г/моль}}{65\ \text{г/моль}}.$$

Массовые доли меди и цинка в исходном сплаве находят по формулам

$$\omega(Cu) = \frac{C(Cu^{2+}) \cdot 64\ \text{г/моль} \cdot 100\,\%}{m\ (\text{латунь})},$$

$$\omega(Zn) = \frac{C(Zn^{2+}) \cdot 65\ \text{г/моль} \cdot 100\,\%}{m\ (\text{латунь})}.$$

Туймаада-2013

Задачи

Теоретический тур

Старшая лига

1. Яркий металл. Соединения металла **A** обычно окрашены в различные интенсивные цвета, да и само название металла часто используется как эпитет по отношению к краске. Расшифруйте вещества **A-J** в следующих превращениях:

1. $A + HCl \rightarrow B$ (небесно синий)
2. $B + HCl + O_2 \rightarrow C$ (аквамариновый)
3. $C + KOH_{(Изб)} \rightarrow D$ (изумрудно-зеленый)
4. $D + KClO_3 + HCl \rightarrow E$ (желтый)
5. $E + H_2SO_4(конц) \rightarrow F$ (красный)
6. $E + F \rightarrow G$ (оранжево-красный)
7. $G + HCl$ (26%), 60C$\rightarrow$H (ярко красный)
8. $F + C_5H_5N$(пиридин)$\rightarrow$I (красный)
9. $F + HCl(конц) + C_5H_5N$(пиридин)$\rightarrow$J (оранжево-красный)

Соединение	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Масс. доля вещества A,%	42.31	32.84	19.16	26.78	52.00	35.35	29.79	17.57	24.12

·Во всех случаях доля дана для безводного соединения.

Соединения **G** и **I** содержат одинаковые анионы, то же верно и для соединений **H** и **J.**

Соединения **I** и в особенности **J** известны как реагенты Кори, применяются в органическом синтезе для окисления первичных и вторичных спиртов в альдегиды и кетоны. Предложите пример такой реакции с участием реагента **J**.

2. Десять реакций. Даны правые части уравнений химических реакций. Каждое уравнение описывает взаимодействие двух (1-7) или трёх (8-10) соединений. Предложите их и уравняйте реакции:

1. $\rightarrow Na_2CO_3 + Al(OH)_3 + H_2O$
2. $\rightarrow H_2SO_4 + HCl$
3. $\rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O$
4. $\rightarrow Fe(OH)_3 + Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O$
5. $\rightarrow MnO_2 + SiO_2 + KOH + H_2O$
6. $\rightarrow KMnO_4 + MnO_2 + KOH$
7. $\rightarrow SiF_4 + Br_2 + O_2$
8. $\rightarrow CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
9. $\rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2O + VOSO_4$
10. $\rightarrow H_2 + NaCl + H_3BO_3$

3. Неожиданные возможности давно известной молекулы. Молекула оксида азота(II) – одна из самых простых молекул-радикалов, о строении и реакционной способности которой, казалось бы, все было известно к началу прошлого века.

1. Приведите структурную формулу молекулы NO.

2. Нарисуйте схему молекулярных орбиталей для молекулы NO, подтверждающую, что она является радикалом.

3. Как обычно получают оксид азота(II) в лаборатории и промышленности (напишите по одному уравнению реакций)?

В конце прошлого столетия к этой простой молекуле неожиданно вновь возник интерес, т.к. было сделано сенсационное открытие ключевой роли NO в большом количестве физиологических процессов. Безусловно, в больших концентрациях оксид азота(II) является ядом. Однако умственная, сердечная, иммунная и многие другие основополагающие виды деятельности не могут происходить в нашем организме без участия NO! Исследования в этой области химии позволили в 1992 г. одному из самых авторитетных научных журналов «Science» присвоить NO звание «Молекула года», а в 1998 г. за открытие роли этого оксида в регуляции сердечно-сосудистой системы была присуждена Нобелевская премия.

В организме здорового человека NO образуется из аминокислоты – аргинина при участии ферментов, получивших название NO синтазы. Как и большинство ферментативных реакций, процесс превращения аргинина в NO происходит лишь в узком интервале pH, который зависит от pH крови. Одной из буферных систем, поддерживающих постоянство значения pH крови, является углекислотно-гидрокарбонатная. Процессы, происходящие при насыщении углекислым газом плазмы крови в легких, можно описать следующими равновесиями (константы этих равновесий приведены при 298 K):

$CO_{2\,gas} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} CO_{2\,solv.}$ $\quad K_{CO_2} = 3.4 \cdot 10^{-2}$

$CO_{2\,solv.} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\quad K_{H_2CO_3} = 2.0 \cdot 10^{-3}$

$H_2CO_3 \;\Delta\; HCO3^- + H^+$ $\quad K_{a1} = 2.3 \cdot 10^{-4}$

$HCO3^- \;\Delta\; CO_3^{2-} + H^+$ $\quad K_{a2} = 4.7 \cdot 10^{-11}$

Мольное содержание углекислого газа в воздухе легких составляет ~5.5 % (давление воздуха 1 атм.), концентрация гидрокарбонат-ионов в крови – 25 ммоль / л.

4. Рассчитайте концентрацию угольной кислоты и растворенного углекислого газа в плазме крови человека.

5. Рассчитайте pH крови здорового человека.

6. В экстренных ситуациях для повышения уровня pH крови человека в медицине применяют разбавленный раствор гидрокарбоната натрия. Эффективно ли для этого давать выпить такой раствор больному? Кратко (1 предложение) объясните свой ответ.

Нарушение естественного образования оксида азота(II) в организме человека может приводить к различным заболеваниям. Для лечения этих заболеваний часто используют вещества, являющиеся дополнительными источниками NO. Одним из этих веществ является нитроглицерин, используемый уже более 50 лет в качестве лекарственного препарата при сердечных заболеваниях.

7. Приведите структурную формулу нитроглицерина и схему его получения из пропена (с указанием условий проведения реакций).

В настоящее время в качестве перспективных лекарственных препаратов рассматриваются комплексные соединения NO с некоторыми металлами переходного ряда (нитрозокомплексы). Нитрозокомплексы, как правило, устойчивы при стандартных условиях, однако, при облучении УФ светом, действии высокой температуры или в результате воздействия некоторых ферментов, они могут отщеплять NO. Для одного из таких нитрозокомплексов была предложена схема образования NO. Эта схема включает два процесса (физико-химические данные приведены для ст. условий):

– восстановление координированной частицы NO+ до NO0 в исходном нитрозокомплексе (процесс протекает очень быстро)

$$[Ru(NO)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{3+} + \bar{e} \longrightarrow [Ru(NO)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{2+} \qquad E^o = 0.14\,V,$$

– замещение координированной молекулы NO0 на молекулу воды

$$[Ru(NO)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Ru(H_2O)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{2+} + NO \qquad k_{-NO} = 0.97\,s^{-1}.$$

8. Допустив, что восстановителем частицы NO^+ до NO^0 в организме человека *(in vivo)* является молекула NADPH (E^0 ($NADP^+$/NADPH) = –0.32 V), рассчитайте ΔG и константу равновесия K_{Red}. процесса восстановления исходного нитрозокомплекса рутения(II).

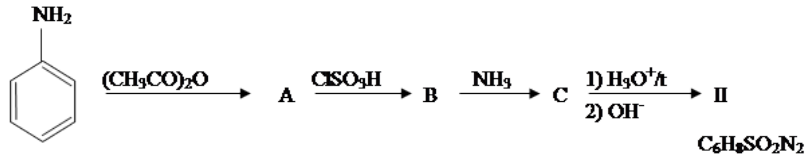
9. Рассчитайте время, через которое половина исходного нитрозокомплекса рутения(II) отщепит молекулу NO. Реакцию акватации с образованием NO считайте реакцией первого порядка.

Справочные данные:

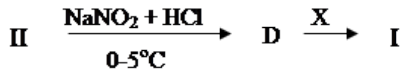
Постоянная Фарадея F = 96485 (Кл · моль$^{-1}$);

Универсальная газовая постоянная R = 8.31 (Дж · К$^{-1}$ · моль$^{-1}$)

4. Красный стрептоцид I in vivo превращается в белый стрептоцид (II). В промышленности синтез II осуществляется согласно схеме:



Красный стрептоцид получается в две стадии из белого стрептоцида:



Вопросы

1. Расшифруйте вещества A-C и II, укажите их структурные формулы.
2. Приведите структурные формулы соединений D. X (дизамещенное производное бензола, в спектре ЯМР^{13}C которого имеется 4 сигнала) и I (49,48% C, 4,47% H, 11,0% S, 11,00% O и 24.05% N).

5. Вещество X при хлорировании образует только один изомер монохлорпроизводного. 7,2 г вещества X смешали с 44,8 г кислорода и дали прореагировать. Известно, что X полностью прореагировал. После доведения продуктов реакции до нормальных условий оказалось, что смесь газов имеет плотность по воздуху 1,2915. Плотность по воздуху продуктов горения такого же количества вещества его монохлорпроизводного в таком же количестве кислорода равна 1,2833.

Вопросы

1. Найти структурную формулу вещества X, если известно, что он представляет собой углеводород.
2. Назовите вещество X и его хлорпроизводное.
3. Расшифруйте механизм свободнорадикального замещения галогенами на свету.

6. Определите строение 1,2-дизамещенного этилена с молекулярной массой 70 г/моль, если известно, что реакция окисления перманганатом калия в кислой среде приводит к образованию двух кислот **A** и **B**.

Озонирование этого алкена дает озонид **C**, который а условиях окислительного расщепления превращается в соли тех же двух кислот **D** и **E**. При восстановительном расщеплении озонида цинком в уксусной кислоте образуются соответствующие альдегиды **F** и **G**. При восстановлении озонидаборогидридом натрия получаются соответствующие спирты **H** и **I**.

Окисление алкенов водным раствором перманганата калия при комнатной температуре приводит к образованию диолов **J** и **L**, которые являются стереоизомерами (диастереомерами).

Полученные из исходного алкена соединения **K** и **M** содержат по 69,8% углерода. Вещество **K** получается при действии надуксусной кислоты. Соединение **M** получается при действии оксида селена на алкен. Далее соединение **M** при действии оксида марганца окисляется в альдегид **N**, который вступает в реакцию серебряного зеркала с образованием **O**.

Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций (8 уравнений) получения указанных соединений от **A** до **O**.
2. Напишите полное уравнение окисления алкена перманганатом калия в кислой среде.
3. Напишите уравнения получения одной из кислот **A** или **B** из соединений **D, H, F** (или **E, G, J**).

Младшая лига

1. Цианиды. Цианиды – сильнейшие неорганические яды. $\mathbf{LD_{50}}$ (доза, вызывающая гибель 50% членов испытуемой группы) цианида калия составляет 6 мг/кг, т.е. для взрослого человека весом в 65 кг – всего 0,4 г.

Тем не менее, цианокомплексы переходных металлов гораздо менее токсичны. Например, для красной кровяной соли (гексацианоферрат (III) калия; содержащей 16,96% железа) $\mathbf{LD_{50}}$ составляет 2970 мг/кг, а для желтой (гексацианоферрат (II) калия; содержащей 13,22% железа) - 6400 мг/кг.

При обработке желтой кровяной соли концентрированной азотной кислотой после нейтрализации раствора карбонатом натрия могут быть получены ярко красные кристаллы нитропруссида натрия, содержащего 20,16% углерода, 1,35% водорода, 28,21% азота, а также натрий, железо и кислород.

Вопросы:

1. Приведите формулы желтой и красной кровяных солей, а также нитропруссида натрия.
2. Как можно объяснить низкую токсичность цианидных комплексов железа? Приведите реакции получения нитропруссида по указанной в задании схеме. Известно, что данное соединение диамагнитно. Объясните этот факт и нарисуйте строение аниона нитропруссида.
3. Наиболее известное применение «кровяных солей» - качественные реакции на ионы железа в растворе. Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Красная кровяная соль использовалась в фотографическом процессе, известном как «Бромóль» для растворения металлического серебра. Приведите возможное уравнение реакции.

2. Технология бериллия. Бериллий – важный компонент в сплавах, используемых в авиации, космической технике, применяется в рентгеновских трубках и многих других сферах. Наиболее известные минералы бериллия – берилл $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$ и хризоберилл $BeAl_2O_4$содержат в качестве примесей железо, марганец, бор и некоторые другие элементы. В природе бериллию всегда сопутствует алюминий, и их разделение представляет достаточно трудную задачу ввиду сходных химических свойств. Описаны несколько методов отделения бериллия от алюминия, железа и кремния: кремнефторидный, сульфатный, хлоридный, ацетатный, карбонатный и некоторые другие.

Модифицированный кремнефторидный метод заключается в сплавлении берилла с фторсиликатом натрия и содой:

$$Al_2[Be_3(Si_6O_{18})] + Na_2SiF_6 \rightarrow Al_2O_3 + CO_2 + SiO_2 + \mathbf{A}$$

Данную реакцию проводят исходя из известной стехиометрии берилла, т.к. возможно протекание побочных процессов. Продукт **A** достаточно растворим в воде и содержит весь бериллий.

Сульфатный метод заключается в разложении минерала концентрированной серной кислотой или спекании со щелочью с последующей обработкой серной кислотой. Сернокислый раствор обрабатывают разбавленным пероксидом водорода и подщелачивают аммиаком до pH=3, после чего фильтрованием отделяют бурый осадок **B**, содержащий одну из примесей. Раствор концентрируют, добавляют рассчитанное количество сульфата аммония и охлаждают, выделяя побочный продукт **C**. Раствор в таком случае содержит только сульфат бериллия.

По хлоридному методу минерал смешивают с углем и хлорируют при 1400-1500°C.

Ацетатный метод заключается в обработке раствора после вскрытия серной кислотой последовательно гидроксидом натрия и концентрированной уксусной кислотой. При этом образуются соли бериллия и алюминия, содержащие углерод и водород в соотношениях, представленных в таблицеАцетатный метод заключается в обработке раствора после вскрытия серной кислотой последовательно гидроксидом натрия и уксусной кислотой. При этом образуются соли бериллия и алюминия, содержащие углерод и водород в соотношениях, представленных в таблице:

Вещество	ω(C),%	ω(H),%
Оксоацетат бериллия	35,47	4,47
Оксоацетат алюминия	29,64	4,35

Наконец, карбонатный метод основан на растворении карбоната бериллия в избытке раствора карбоната щелочного металла с образованием комплексов вида $M_2[Be(CO_3)_2]$.

Вопросы:

1. Уравняйте реакцию (1) и определите формулу соединения **A**, если известно, что оно содержит 58,02 % фтора.
2. Напишите уравнения реакций берилла с серной кислотой и при спекании со щелочью.
3. Какие примеси отделяют в виде осадков **B** и **C**? Напишите уравнения реакций выделения осадка **B** и уравнение реакции, приводящей к образованию осадка **C**.
4. Уравняйте реакцию $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})]$ с углем и хлором (восстановительное хлорирование). За счёт чего удается отделить бериллий от алюминия и кремния?
5. Почему оксоацетат бериллия возгоняется и растворим в органических растворителях, а оксоацетат алюминия – нет? Предположите строение оксоацетата бериллия, если известно, что все атомы бериллия эквивалентны и все ацетат-анионы эквивалентны.
6. За счёт чего удается избавиться от примеси алюминия в карбонатном методе? Напишите уравнения реакций хлоридов бериллия и алюминия с избытком карбоната аммония.

3. *См. задачу 3 старшей лиги.*

4. Ниже приведены некоторые экспериментальные данные о неизвестном неорганическом веществе **A**:

• **A** – желтовато-белое, расплывающееся на воздухе вещество, возгоняется при нагревании. Его относительная молекулярная масса равна 266.

• **A** бурно реагирует с водой, образуя раствор **B**.

• если к раствору **B** добавить раствор NH_4Cl и NH_4OH образуется белый студенистый осадок.

• образец **B** также дает белый творожистый осадок **C** при добавлении разбавленного раствора азотной кислоты и нитрата серебра. Этот белый осадок легко растворяется при добавлении разбавленного раствора NH_4OH, однако при добавлении избытка NH_4OH образуется студенистый белый осадок **D**.

• осадок **D** был отфильтрован, растворен в избытке NaOH с образованием прозрачного раствора **E**.

• при пропускании углекислого газа через раствор **E** снова выпадает осадок **D**.

• вещество **A** растворяется в безводном эфире без разложения. При взаимодействии этого раствора с LiH образуется продукт **F**. Если LiH взят в избытке, **F** превращается в **G**.

Вопросы:

1. Определите неизвестное вещество **A**.
2. Запишите химические уравнения, соответствующие описанным превращениям, и определите неизвестные продукты **B-G**.

5. *См. задачу 5 старшей лиги.*

6. В сильную жару летом куры тяжело и часто дышат, отводя излишек тепловой энергии (также поступают и собаки), и несут яйца с более тонкой скорлупой, которые легко бьются.

Вопросы:

1. Приведите уравнения 4-х равновесных реакций, которые протекают в организме кур.
2. Дайте объяснение выше описанному явлению (тонкая скорлупа яиц) на основе принципа Ле Шателье.

Экспериментальный тур
Старшая лига

Реактивы

Задача 1

Реактив	***Форма***
перманганат калия	1% раствор
гидроксид натрия	10% раствор
сульфат меди (II)	10% раствор
йод	водный раствор с йодидом калия
бром	водный раствор
хлороводород	20% водный раствор
фенолфталеиновая бумага	
вода дистиллированная	
растворы I – VI	

Задача 2

Реактив	***Форма***
бромат калия	0,1000 М раствор
тиосульфат натрия	≈ 0,1 М раствор

бромид калия	сухой
хлороводород	5% водный раствор
йодид калия	сухой
крахмал	1% раствор
дихромат калия	сухой
вода дистиллированная	

Оборудование
Задача 1

Наименование	Количество
пробирки	6
штатив для пробирок	1
держатель для пробирок	1
глазная пипетка	1
стеклянная палочка	1

Задача 2

Наименование	***Количество***
бюретка	1
колба Эрленмейера	2
пробирка мерная	1
пипетка Мора	1
цилиндр мерный	1
вата	1
воронка для бюретки	1
фильтровальная бумага	5
груша резиновая	1

1. Качественный анализ водных растворов органических веществ

В шести пронумерованных емкостях располагаются 0,5 – 5 % водные растворы некоторых органических веществ из нижеприведенного списка: диметилкетон, диэтиламин, фенол, этандиовая кислота, метановая кислота, пропанол-2, глицерин.

Задания:

1) Определите качественный состав предложенных растворов.

2) Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

2. Количественное определение фенола

Стандартизация тиосульфата натрия

Рассчитанную точную навеску дихромата калия перенесите в коническую колбу, добавьте 10 мл воды, 2 г йодида калия, 10-15 мл 2 М раствора серной кислоты, перемешайте и оставьте на 10-15 минут в темном месте, заткнув колбу ватой. После этого добавьте примерно 100 мл воды и титруйте раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски; потом добавьте 2 мл раствора крахмала продолжайте титровать до перехода окраски. Повторите титрование необходимое число раз (не более трех).

Определение фенола

Отберите пипеткой Мора 10,00 мл фенола, перенесите в коническую колбу. Туда же добавьте с помощью пипетки Мора раствор бромата калия объемом 10,00 мл и примерно 50 мл дистиллированной воды. После этого добавьте 2,0 г бромида калия, затем 1 мл 5% раствора соляной кислоты и оставьте на 10-15 минут, заткнув колбу ватой.

После добавьте 1 г сухого йодида калия, перемешайте и оставьте еще на 10-15 минут, снова заткнув колбу ватой. Оттитруйте стандартным раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски; потом добавьте 2 мл раствора крахмала продолжайте титровать до перехода окраски. Повторите титрование необходимое число раз (не более трех).

Задания:

1) Определите качественный состав предложенных растворов.

2) Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основе которых произведено определение каждого вещества.

Экспериментальный тур
Младшая лига

Реактивы

Реактив	***Форма, количество***
растворы кислот, пронумерованные от I-VI	около 50 мл
хлорид или нитрат бария	концентрированный раствор, 20-30 мл
цинк	в виде пудры (пыли)
гидроксид натрия	≈ 0,2 М раствор, 100 мл

гидроксид натрия	концентрированный раствор, 20-50 мл
вода дистиллированная	
ягода брусники (Vaccínium vítis-idaéa)	
ягода черной смородины (Ríbes nígrum)	

Оборудование

Наименование	Количество
пробирки	3
штатив для пробирок	1
держатель для пробирок	1
пипетка глазная	1
палочка стеклянная	1
бюретка	1
колба Эрленмейера	1
стакан химический (или колба на 50 мл)	3
пробирка мерная	1
пипетка Мора	1
цилиндр мерный	1
вата	1
бумага фильтровальная	2
груша резиновая	1
воронка	1
баня водяная	1-2 в лаборатории
спиртовка	1 на несколько человек
весы электронные	1-2 в лаборатории
чашка Петри с ягодами	1

Введение

В Якутии произрастает до двадцати съедобных ягод и плодов. Из них наиболее популярны у населения земляника, голубика, **смородина черная** и красная, **брусника**, малина. Населению хорошо известны черемуха, вороника, боярышник, рябина, шиповник, но собираются они в небольшом количестве в лечебных целях. Очень мало собираются ягоды толокнянки, жимолости, можжевельника, костяники, княженики, но они по своим целебным свойствам не менее ценны и полезны для здоровья человека.

Сроки сбора дикорастущих ягод устанавливаются местными властями.

Брусника (лат. Vaccínium vítis-idaéa) - небольшой своеобразный кустарничек высотой до 25 сантиметров с вечнозелеными, кожистыми листьями и гроздьями ярко-красных в пору созревания ягод на верхушке. Брусничник живет до 300 лет.

Произрастает брусника в сухих сосняках и ельниках-брусничниках, в еловых и сосновых лесах-долгомошниках, черничниковых борах, в лишайниковой и каменистой тундре.

Ягоды брусники содержат инвертный сахар (смесь глюкозы и фруктозы), витамины С и Р, бензойную, яблочную и лимонную кислоты. Благодаря наличию яблочной и лимонной кислот бруснике свойствен приятный и освежающий вкус. Бензойная кислота обладает антисептическими свойствами и обеспечивает ягодам сохранность на длительное время. Поэтому брусника хорошо хранится в сыром виде.

Черная смородина (лат. Ríbes nígrum) растет по берегам рек, ручьев, оврагов, по окраинам болот, вдоль сенокосов и на лесных полянах. Черная смородина является незаменимым сырьем для витаминной промышленности. В плодах ее содержатся витамины С, Р, В и каротин, а также лимонная и яблочная кислоты, сахар.

В народной медицине свежие и сушеные ягоды и листья используются при простуде, ревматизме и как мочегонное средство. Чай из листьев - известное средство от коклюша у детей и спазматического кашля взрослых. Свежий ягодный сок принимают при язве желудка, гастритах, пониженной кислотности желудочного сока. При охриплости и кашле рекомендуется принимать черносмородиновый сок с медом. Ягоды рекомендуют принимать при заболеваниях кровеносных сосудов, отеках, кровоизлияниях, употребление ягод положительно влияет на лечение легочных, носовых и других кровотечений. Черная смородина - незаменимое натуральное средство при недостатке в организме витамина С (цинга), А (куриная слепота) и других гиповитаминозах. Для взрослого человека достаточно съесть 15-20 г свежих ягод, чтобы удовлетворить суточную потребность в витамине С, организм получит при этом еще витамины Р, В1.

В Якутии распространена и смородина дикуша (охта или алданский виноград). Растет по рекам Вилюй, Лена, Саккырыр, Колыма, Алдан. Цветет в июне обильно, очень декоративно. Ягоды голубой окраски с бархатистым налетом, форма их округлая или округло-эллиптическая.

. . .

В химических лабораториях для того, чтобы узнать кислотность среды, часто пользуются индикаторами.

Индикаторы сегодня понадобятся и Вам. Исходным сырьем будут служить ягоды Якутии – брусника и черная смородина. Так как растворы индикаторов получают отвариванием (отвар — это, грубо говоря, водный экстракт), то они, естественно, быстро портятся — скисают, плесневеют. Поэтому их желательно готовить непосредственно перед опытом.

1. Качественный анализ кислот

В шести пронумерованных емкостях находятся водные растворы некоторых веществ из нижеприведенного списка: азотная кислота, соляная кислота, серная кислота, борная кислота, щавелевая кислота, фосфорная кислота.

Определите качественный состав предложенных растворов.

Справочные данные:

Наименование кислоты	pK1	pK2	pK3
H_3BO_3	9,24	-	-
H_3PO_4	2,12	7,21	12,67
$H_2C_2O_4$	1,25	4,27	-

Не забудьте ответить на контрольные задания!

Контрольные задания:

1) Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

2) Опишите ход определения.

ВНИМАНИЕ: определяемые Вами кислоты будут необходимы в следующих заданиях, поэтому старайтесь экономно расходовать их – для качественного определения бывает достаточно 1-2 мл растворов.

2. Кислотно-основные индикаторы из плодов ягод

Для приготовления отвара взвесьте 1 – 2 г сырья и перенесите в химический стакан или колбу, содержащую 15-20 мл дистиллированной воды в качестве экстрагента. Полученную смесь поставьте на кипящую водяную баню и нагревайте до тех пор, пока раствор не приобретет интенсивную окраску (это может занять 10 – 30 минут). Полученный раствор после охлаждения отфильтруйте (используйте стеклянную воронку и фильтровальную бумагу), фильтрат соберите в посуду с этикеткой, надпись на которой соответствует сырью, из которого был приготовлен отвар.

Оба отвара сохраните для следующих опытов.

Не забудьте ответить на контрольные задания!

Контрольные задания:

5) Кем и когда создана ионная теория индикаторов? В чем заключается сущность хромофорной теории индикаторов. Дайте определения понятиям «хромофоры» и «ауксохромы»?

6) Какие факторы влияют на показания индикатора? Как исключить их влияние на результат анализа? Почему не следует брать много индикатора при титровании?

7) Что такое интервал перехода индикаторов?

3. Оценка эффективности индикаторов

Стандартизация раствора гидроксида натрия

Заполните бюретку ≈ 0,2 М раствором гидроксида натрия. Отмерьте с помощью пипетки Мора 10,00 мл стандартного раствора соляной или азотной кислоты и перенесите в чистую коническую колбу, туда же по каплям добавьте необходимый объем отвара.

Начните по каплям добавлять титрант из бюретки в коническую колбу, наблюдая за переходом окраски. Выполните эти действия для всех отваров.

В итоге выберите тот отвар, применение которого в качестве индикатора для кислотно-основного титрования является, по Вашему мнению, предпочтительным. С помощью выбранного отвара, предпочтительного для использования в качестве кислотно-основного индикатора, стандартизируйте раствор гидроксида натрия.

Не забудьте ответить на контрольные задания!

Контрольные задания:

8) Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

9) Каким требованиям должны отвечать кислотно-основные индикаторы?

10) Что называется «ошибкой титрования»?

11) Какое значение имеет тот или иной порядок титрования? Что такое «свидетель» и для чего он применяется?

12) Можно ли оттитровать раствор аммиака уксусной кислотой? Дайте развернутый ответ.

13) Как построить кривую титрования 0,1 М раствора соляной кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия и правильно выбрать индикатор?

14) Как с помощью кислотно-основного титрования определить концентрацию борной кислоты в водном растворе с максимальной точностью? Предложите метод.

4. Определение концентрации фосфорной кислоты

ВНИМАНИЕ: приступайте к выполнению этого задания только после получения ключа и если для стандартизации раствора гидроксида натрия Вы выбирали верный индикатор и кислоту. Иначе Вам необходимо вы-

полнить стандартизацию щелочи заново с использованием уже верных индикатора и кислоты (см. задание 3).

Заполните бюретку стандартным раствором гидроксида натрия. Отмерьте с помощью пипетки Мора 10,00 мл раствора фосфорной кислоты и перенесите в чистую коническую колбу; туда же по каплям добавьте необходимый объем отвара. Оттитруйте кислоту необходимое количество раз (не более трех). Рассчитайте концентрацию фосфорной кислоты.

Не забудьте ответить на контрольные задания!

Контрольные задания:

15) Чаще всего для определения концентрации фосфорной кислоты используют последовательное алкалиметрическое титрование с двумя кислотно-основными индикаторами. Вкратце опишите ход такого определения.

16) Сколько точек эквивалентности имеется на кривой титрования фосфорной кислоты гидроксидом натрия, и образованию каких веществ они соответствуют? Постройте кривую титрования фосфорной кислоты гидроксидом натрия.

Решения

Теоретический тур
Старшая лига

1.

A - Cr
B – $CrCl_2$
C – $CrCl_3$
D – $K_3Cr(OH)_6$
E – K_2CrO_4
F – CrO_3
G – $K_2Cr_2O_7$
H- $KCrClO_3$
I -$(C_5H_5NH)_2Cr_2O_7$
J – $(C_5H_5NH)CrClO_3$

$(C_5H_5NH)CrClO_3 + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + C_5H_5N + CrCl_3 + H_2O$

2.

$2Na_3[Al(OH)_6] + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3 + 3H_2O$
$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$
$(NH4)_2Fe(SO_4)_2 + 4NaOH = Fe(OH)_2 + 2Na_2SO_4 + 2NH_3 + 2H_2O$
$(NH4)Fe(SO_4)_2 + 4NaOH = Fe(OH)_3 + 2Na_2SO_4 + NH_3 + H_2O$
$8KMnO_4 + 3SiH_4 = 8MnO_2 + 3SiO_2 + 8KOH + 2H_2O$
$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$
$4BrF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Br_2 + 3O_2$,
или $4BrF + SiO_2 = SiF_4 + 2Br_2 + O_2$,
или $4BrF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2Br_2 + 5O_2$

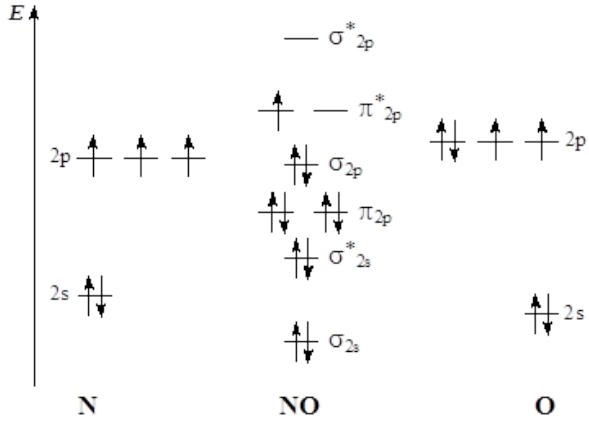
$Cs_2SO_4 + V_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

$4NH_4VO_3 + 2NH_4HSO_3 + 5H_2SO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O + 4VOSO_4$

$NaBH_4 + 3H_2O + HCl = 4H_2 + NaCl + H_3BO_3$

3. 1) N = O

2)



3) В лаборатории: $3Cu + 8HNO_{3\ разб.} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.

В промышленности: $4NH_{3\ газ} + 5O_{2\ газ} \xrightarrow{t^\circ,\ Pt/Rh} 4NO + 6H_2O$.

4) $CO_{2\,gas} \underset{}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} CO_{2\,solv.}$ $\qquad K_{CO_2} = \dfrac{[CO_{2\,solv.}]}{p\,(CO_2)} = 3.4 \cdot 10^{-2}$

Найдем парциальное давление $p(CO_2)$, учитывая, что мольное содержание углекислого газа в воздухе легких составляет ~5.5 %, а общее давление воздуха 1 атм.:

$p(CO_2) = 5.5 \cdot 10–2 \cdot 1 = 5.5 \cdot 10–2$ атм.

Тогда концентрация растворенного углекислого газа в плазме крови человека:

$[CO_{2\ solv.}] = KCO_2 \cdot p(CO_2) = 3.4 \cdot 10–2 \cdot 5.5 \cdot 10–2 = 1.9 \cdot 10–3$ М.

Концентрацию угольной кислоты найдем из второго равновесия:

$CO_{2\,solv.} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ $\qquad K_{H_2CO_3} = \dfrac{[H_2CO_3]}{[CO_{2\,solv.}]} = 2.0 \cdot 10^{-3}$,

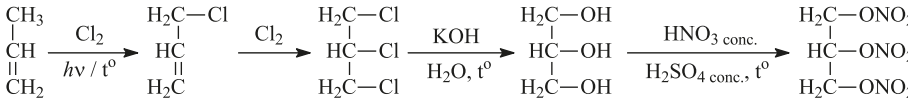
$[H_2CO_3] = KH_2CO_3 \cdot [CO_{2\ solv.}] = 2.0 \cdot 10–3 \cdot 1.9 \cdot 10–3 = 3.8 \cdot 10–6$ М.

5) $pH = pK_{a1} - \lg\dfrac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = 3.6 - \lg\dfrac{3.8 \cdot 10^{-6}}{2.5 \cdot 10^{-2}} = 3.6 + 3.8 = 7.4.$

6) Нет, не эффективно, т.к. при попадании в желудок (кислая среда) гидрокарбонат-ион разрушается:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O.$$

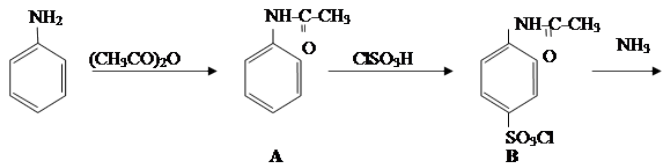
7)

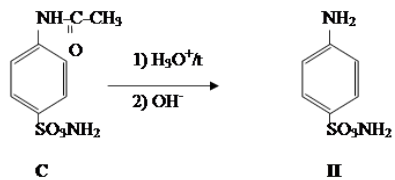


8) $\Delta E^0 = E^0((RuNO)^{3+}/(RuNO)^{2+}) - E0(NADP^+/NADPH) = 0.14 - (-0.32) = 0.46$ V.
$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E^0 = -1 \cdot 96485 \cdot 0.46 = -44383$ (J · mol^{-1}).

9) $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.69}{0.97} = 0.71\ s.$

4. 1)





2) Для I

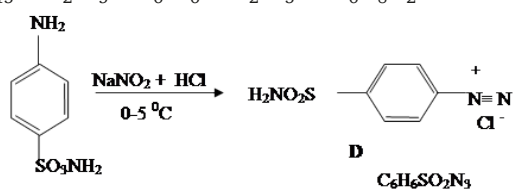
$$n(C) : n(H) : n(S) : n(O) : n(N) = \frac{49,48}{12} : \frac{4,47}{1} : \frac{11,00}{32} : \frac{11,00}{16} : \frac{24,05}{14}$$

$= 4,12 : 4,47 : 0,34 : 0,69 : 1,72 = 12 : 13 : 1 : 2 : 5$

Молекулярная формула $C_{12}H_{13}SO_2N_5$

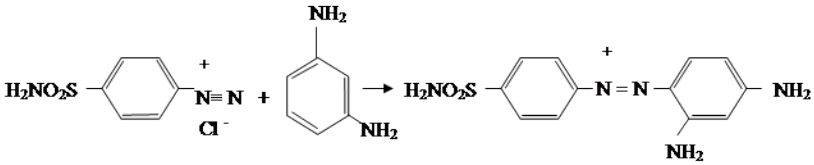
I является продуктом азосочетания D и X. Тогда молекулярная формула X

$X = C_{12}H_{13}SO_2N_5 - C_6H_6SO_2N_3 = C_6H_8N_2$



Дизамещенным производным бензола такой формулы с четырьмя типами атомов С является 1,3-диаминобензол.

Значит, синтез I выглядит так:



5. 1) Вычислим молярные массы для смесей газов:

1,2915×29=37,4535 г/моль в случае горения вещества X; (0,5б)

1,2833×29=37,2157 г/моль в случае горения монохлорпроизводного. (0,5б)

2) Протекающие реакции в общем виде:

$$C_nH_m + \left(\frac{m}{4} + n\right) O_2 \Rightarrow nCO_2 + \frac{m}{2} H_2O$$

$$C_nH_{m-1}Cl + \left(n + \frac{m-2}{4}\right) O_2 \Rightarrow nCO_2 + \frac{m-2}{2} + HCl$$

Так как вещество X углеводород, то при горении одного и того же количества вещества X и его монохлорпроизводного выделяется одинаковое количество CO2. Обозначим количество углерода за n. Количество водорода за m. Также обозначим количество вещества X за χ. Распишем средние молярные массы смесей газов в обоих случаях:

$$\begin{cases} \frac{44\chi n + 32(1{,}4 - \frac{\chi m}{4} - \chi n)}{\chi n + (1{,}4 - \frac{\chi m}{4} - \chi n)} = 37{,}4535 \\ \frac{44\chi n + 32(1{,}4 - \chi n - \frac{\chi m - 2\chi}{4})}{\chi n + (1{,}4 - \chi n - \frac{\chi m - 2\chi}{4})} = 37{,}2157 \end{cases} \quad (1)$$

Обозначим:

$1{,}4 - \frac{\chi m}{4} - \chi n$ как x

$1{,}4 - \chi n - \frac{\chi m - 2\chi}{4}$ как y

Тогда решая систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{44\chi n + 32x}{\chi n + x} = 37.4535 \\ \frac{44\chi n + 32y}{\chi n + y} = 37.2157 \end{cases}$$

Получаем следующее соотношение:

$$\begin{cases} x = 1{,}2\chi n \\ y = 1{,}3\chi n \end{cases}$$

$$\frac{1{,}4 - \chi\mathrm{n} - \frac{\chi\mathrm{m} - 2\chi}{4}}{1{,}4 - \frac{\chi\mathrm{m}}{4} - \chi\mathrm{n}} = \frac{13}{12}$$

Упростив, получаем следующее:

$$\chi\left(\frac{m}{4} + n + 6\right) = 1{,}4 \quad (2)$$

Распишем второе уравнение системы:

$$\frac{44\chi\mathrm{n} + 32(1{,}4 - \chi\mathrm{n} - \frac{\chi\mathrm{m} - 2\chi}{4})}{\chi\mathrm{n} + (1{,}4 - \chi\mathrm{n} - \frac{\chi\mathrm{m} - 2\chi}{4})} = 37{,}2157$$

$$\frac{44\chi n + 44{,}8 - 32\chi n - 8\chi m + 16\chi}{1{,}4 - \frac{\chi m - 2\chi}{4}} = 37{,}2157$$

$$12\chi n - 8\chi m + 16\chi + 44{,}8 = 52{,}10198 - 9{,}30393\chi m + 18{,}60785\chi$$

$$12\chi n + 1{,}30393\chi m - 2{,}60785\chi = 7{,}30198$$

Выразим χ:

$$\chi = \frac{7{,}30198}{12n + 1{,}30393m - 2{,}60785}$$

Вставим χ в полученное ранее выражение

$$1{,}4 = \frac{7{,}30198}{12n + 1{,}30393m - 2{,}60785}\left(\frac{m}{4} + n + 6\right)$$

$$1{,}4 = \frac{1{,}82549m + 7{,}30198n + 43{,}81188}{12n + 1{,}30393m - 2{,}60785}$$

$$16{,}8n + 1{,}825502m - 3{,}65099 = 1{,}82549m + 7{,}30198n + 43{,}81188$$

$$9{,}49802n + 0.00012m = 47{,}46287$$

В данном выражении можно пренебречь вторым членом. Получаем значение n:

$$n = \frac{47{,}46287}{9{,}49802} \approx 5$$

Вспомним, что молярная масса углеводорода равна:

$$M_{\text{УВ}} = \frac{7{,}2}{\chi} = 12n + m$$

Вставим значение n:

$$\frac{7{,}2}{\chi} = 60 + m$$

Отсюда выразим значение m:

$$m = \frac{7,2}{\chi} - 60 \qquad (3)$$

Вставим значение n и выражение (3) в выражение (2):

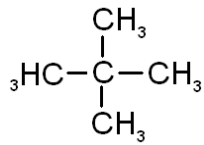
$$\chi\left(\frac{\frac{7,2}{\chi} - 60}{4} + 5 + 6\right) = 1,4$$

Решив данное уравнение, получаем значение χ=0,1.

Вставив значение χ в уравнение (3), получим значение m=12.

Брутто-формула вещества X - C_5H_{12}

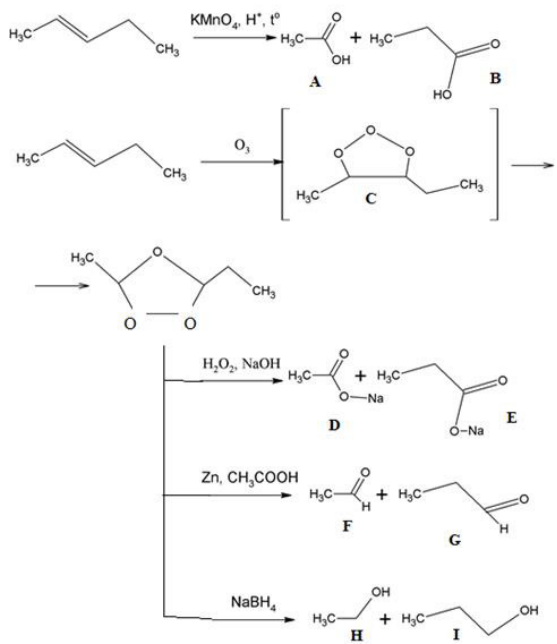
Так как при хлорировании образуется только один изомер монохлорпроизводного его структурная формула:

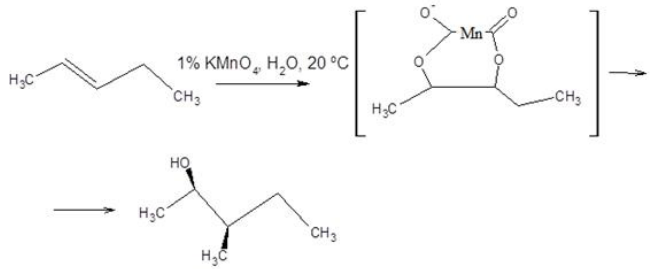


Название: 2,2-диметилпропан

Хлорпроизводное: 2,2-диметил-1-хлорпропан

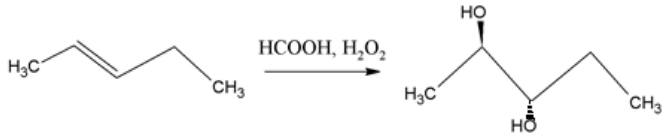
6.





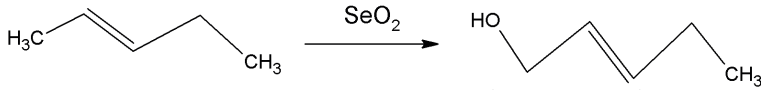
J – вицинальный диол (син-присоединение)

Согласно условию соединение L является диастереомером J.

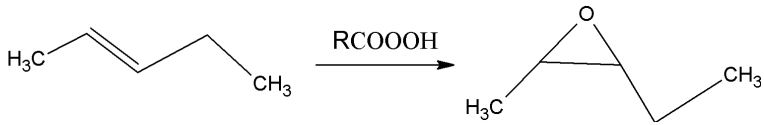


вещество L

Соединения K и M содержат по 69,8% углерода. Считаем, что при образовании K и M количество атомов углерода в молекуле не уменьшается. Получаем молекулярную массу 5·98/0,698 = 86 г/моль. Это соответствует формуле $C_5H_{10}O$, причем соединение при окислении в альдегид, который вступает в реакцию серебряного зеркала.

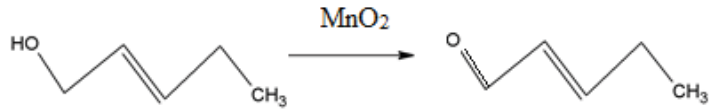


первичный аллиловый спирт (вещество M)

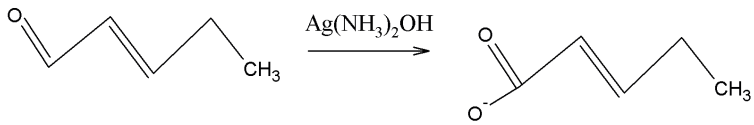


вещество K

Реакция Прилежаева



вещество N



вещество O

$$5CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 5C_2H_5COOH + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4 + 12H_2O$$

Рассмотрим получение уксусной кислоты. D – это соль уксусной кислоты, для превращения надо действовать более сильной кислотой

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

$$CH_3CH_2OH + [O] = CH_3COOH$$

$$CH_3CHO + [O] = CH_3COOH$$

Надо использовать окислитель в кислой среде ($KMnO_4$ + H_2SO_4или хромовую кислоту). Окисление в щелочной среде может привести к образованию соли кислоты.

Младшая лига

1. 1) $K_4Fe(CN)_6{\cdot}3H_2O$ – «желтая кровяная соль», гексацианоферрат (II) калия

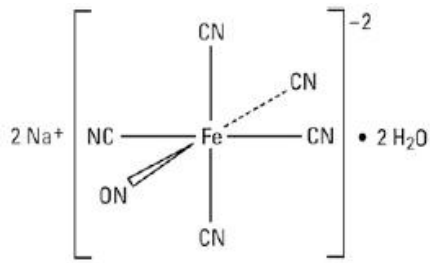
$K_3Fe(CN)_6$ – «красная кровяная соль», гексацианоферрат (III) калия

$Na_2[Fe(CN)_5NO]{\cdot}2H_2O$ – «нитропруссид» натрия, пентацианонитрозилферрат (II) натрия

2) Цианиды – лиганды сильного поля, образующие очень прочные комплексы с переходными металлами. Диссоциация комплекса происходит исключительно медленно, ведь, как показано в задаче, даже обработка безводной азотной кислотой приводит к окислению только одного иона цианида из шести.

3) $K_4[Fe(CN)_6] + 6HNO_3 \rightarrow H_2[Fe(CN)_5(NO)] + CO_2 + NH_4NO_3 + 4KNO_3$

$H_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2[Fe(CN)_5(NO)] + CO_2 + H_2O$



Sodium Nitroprusside

Лиганд NO имеет заряд +1, т.е. комплекс более корректно записывать как $Na_2[Fe^{2+}(NO^+)(CN)_5]{\cdot}2H_2O$.

4) $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6] + 3KCl$

$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6] + 2KCl$ – эти реакции идут при стехиометрии 1:1 и приводят к образованию «растворимой берлинской лазури». Правильным ответом будут и две реакции образования «нерастворимой берлинской лазури», протекающие при избытке соли Fe^{2+} или Fe^{3+}:

$$5FeCl_2 + 4K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe^{3+}{}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3\downarrow + K_2Fe_2(CN)_6 + 10KCl$$

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe^{3+}{}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3\downarrow + 12KCl$$

5) $4\ Ag + 4\ K_3Fe(CN)_6 = Ag_4\ Fe(CN)_6 + 3K_4Fe(CN)_6$

Другие варианты, при которых железо остается в октаэдрическом цианидном окружении восстанавливаясь до +2 тоже правильные, например:

$Ag + K_3Fe(CN)_6 = K_3Ag[Fe(CN)_6]$

2. 1) $Na_2CO_3 + Al_2[Be_3(Si_6O_{18})] + 2Na_2SiF_6 \rightarrow Al_2O_3 + CO_2 + 8SiO_2 + 3Na_2BeF_4$

2) $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})] + 6H_2SO_4 \rightarrow 6SiO_2 + 3BeSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

$Al_2[Be_3(Si_6O_{18})] + 20NaOH \rightarrow 6Na_2SiO_3 + 3Na_2BeO_2 + 2NaAlO_2 + 10H_2O$

3) Примеси железа и алюминия.

$2FeSO_4 + H_2O_2 + H_2SO_{4\ (конц-)} \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$

$Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_3 + 6H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + \mathbf{2Fe(OH)_3}\downarrow$

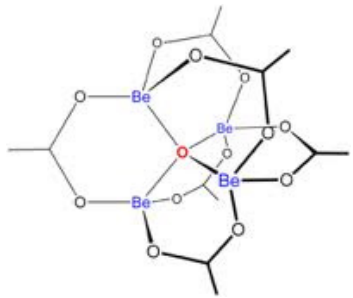
В растворе $BeSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ (реакция задания 2)

$Al_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 12H_2O \rightarrow 2NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\downarrow$ (Алюмоаммониевые квасцы)

4) $Al_2[Be_3(Si_6O_{18})] + 18C + 36Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3 + 3BeCl_2 + 6SiCl_4 + 18COCl_2$

Данные соединения кипят при различных температурах: хлорид кремния жидкий при комнатной температуре, хлорид алюминия легко летуч, хлорид бериллия обладает более высокой температурой кипения.

5) Оксоацетат бериллия имеет молекулярное строение в отличие от оксоацетата алюминия (ионное строение). Оксоацетат бериллия – $Be_4O(CH_3COO)_6$



6) Карбоната алюминия не существует, а его гидроксид нерастворим в растворе карбоната аммония:

$3(NH_4)_2CO_3 + 2AlCl_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 6NH_4Cl$

$BeCl_2 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_2Be(CO_3)_2 + 2NH_4Cl$

3. *См. решение задачи 3 старшей лиги.*

4. 1) Белая серебряная соль, нерастворимая в азотной кислоте, но растворимая в водном аммиаке, вероятно, хлорид серебра ***(0,5б)***. Металл, входящий в состав вещества, образует гидроксид, нерастворимый в водном аммиаке, но растворимый в щелочи. При этом из щелочного раствора под действием углекислого газа гидроксид выделяется обратно. Из этого следует, что карбонат металла неустойчив. Металл, обладающий такими

свойствами – алюминий ***(1,5б)***. Молярная масса хлорида алюминия 133 – ровно половина от указанной. Значит, имеется в виду димер Al_2Cl_6 **(A)**, существующий в парах и в растворах в органических растворителях ***(1,5б)***.

2. реакции:

$AlCl_3 + 6H_2O = AlCl_3 \bullet 6H_2O$ (***B***)

$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+ + 6H_2O$

$Cl^- + Ag^+ = AgCl\downarrow$ (***C***)

$2NH_4OH + AgCl = [Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O + Cl^-$

$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3NH_4OH = Al(OH)_3\downarrow$ (**D**) $+ 3NH_4^+ + 6H_2O$

$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$(**E**) или $Na_3[Al(OH)_6]$

$Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$

$Al_2Cl_{6(эф.)} + 6LiH = 2AlH_3$(***F***)

$AlH_3 + LiH = Li[AlH_4]$(***G***)

5. *См. решение задачи 5 старшей лиги.*

6. Скорлупа яиц в основном состоит из карбоната кальция.

В организме несушек имеет место система равновесий, в результате которых углекислый газ воздуха переходит в карбонат кальция:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 \cdot H_2O \quad (1)$$

$$CO_2 \cdot H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \quad (2)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_3 \quad (4)$$

Когда курица часто дышит, из-за повышенного выделения CO_2 из крови через легкие в атмосферу, равновесие (1) смещается в сторону исходных веществ. В результате вся система равновесий смещается влево, концентрация карбонат-ионов CO_3^{2-} уменьшается и часть $CaCo_3$ из скорлупы переходит в раствор и скорлупа становится тоньше.

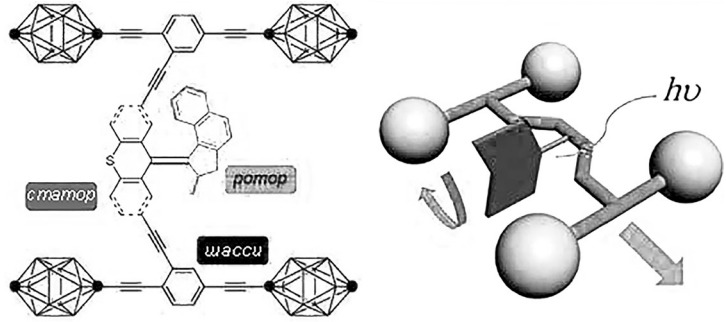
Туймаада-2014

Задания

Теоретический тур

Старшая лига

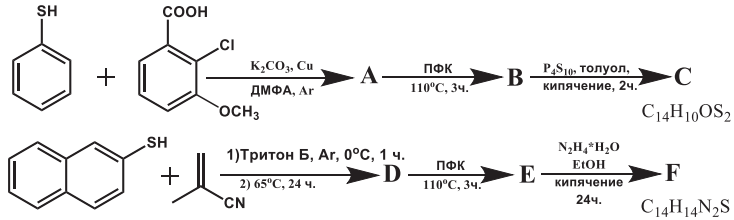
1. Нанозапчасти для наномашин. Молекулярные моторы – тип соединений, части молекул которых способны претерпевать направленное вращение относительно друг друга под действием света и температуры. Первые варианты молекулярных моторов были синтезированы уже в 1999 году, а к настоящему моменту исследователи по всему миру «тюнингуют» молекулярные моторы второго поколения. Ученые даже создали наномашину для поездок по бескрайним просторам атомарно гладкой меди:



Ниже приведены схемы:

- синтеза соединений **C** и **F** - предшественников молекулярного мотора (схема 1);
- синтеза молекулярного мотора **X** из соединений **C** и **F** (схема 2).

Схема 1



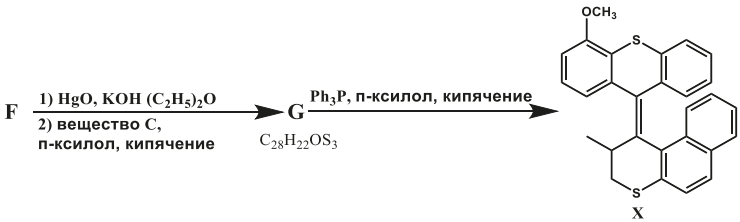


Схема 2

Вопросы:

1. Расшифруйте схему 1, изобразив структурные формулы веществ **A – F.**

2. Укажите тип реакций получения веществ **A,B, D, E**.

3. К какому классу относятся соединения **C** и **F**?

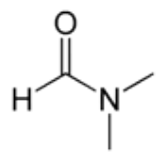
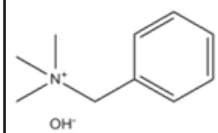
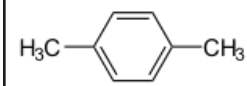
4. Изобразите структурную формулу соединения **G** (схема 2). Объясните, почему на стадии синтеза **G** из **F** в качестве второго компонента в реакции берется именно соединение **C**, а не **B**?

5. На стадии превращения **F** в **G** сначала образуется промежуточный продукт, который вступает в реакцию с соединением **C**. Изобразите структурную формулу этого промежуточного продукта. К какому классу соединений он относится?

6. Молекулярный мотор **X** существует в виде двух энантиомеров, каждый из которых в свою очередь - в виде четырех изомеров. Опираясь на структурно-химические особенности вещества **X** можно описать процесс вращения мотора. Изобразите структурные формулы четырех изомеров одного из энантиомеров вещества **X** и схематически опишите процесс вращения мотора. Приведите обозначение для выбранного Вами энантиомера по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога.

7. Известно, что изображенные Вами в ответе на шестой вопрос структурные метаморфозы молекулы X происходят под воздействием света или температуры. Из них укажите превращения, протекающие: а) под воздействием света; б) под воздействием температуры. Ответ обоснуйте.

Обозначения:

ДМФА (диметилформамид)	ПФК (полифосфорная кислота)	Тритон-Б	п-ксилол
	Hn(POx)m		

2. Основа генетики. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – самая главная макромолекула в организме, в которой хранится вся необходимая информация для развития и функционирования живых организмов. Знание ее структуры и процессов, в которых она участвует, создает большой потенциал для развития генетики - науки о живых системах 21 века.

С химической точки зрения ДНК — это длинная полимерная молекула, состоящая из повторяющихся блоков — нуклеотидов. Каждый нуклеотид состоит из азотистого основания, сахара (дезоксирибозы) и фосфатной группы.

Вопросы:

1) Какую форму имеет молекула ДНК? За счет каких сил молекула ДНК «поддерживает» такую форму?

2) Напишите структурные формулы азотистых оснований, входящих в состав ДНК, укажите их названия.

3) Что такое комплементарность азотистых оснований в ДНК? Какие из них являются комплементарными? Нарисуйте взаимодействие для комплементарных пар оснований.

4) В каких формах может существовать дезоксирибоза в растворе? Назовите 3 основные формы и нарисуйте их структурные формулы. Укажите, какие группы атомов в молекуле дезоксирибозы участвуют в образовании связей в ДНК. Нарисуйте химическую структуру произвольной молекулы ДНК, состоящей из четырех нуклеотидов.

5) Как известно, в молекуле ДНК «записаны» все параметры нашего организма. При появлении мутации в ДНК у человека может возникнуть наследственное заболевание. Напишите в общих чертах с химической точки зрения, как происходит возникновение данных заболеваний. Как вы думаете, можно ли их вылечить?

6) Не так давно ученые доказали, что ДНК человека и банана схожи на 50%. Однако, как известно, по сути отличия значительны. Чем вы объясните данный факт?

7) Назовите ученых, получивших в 1962 Нобелевскую премию за расшифровку структуры ДНК.

3. Удар по мишени. Природная платина встречается в виде смеси из четырёх стабильных изотопов: ^{194}Pt (32,9 %), ^{195}Pt (33,8%), ^{196}Pt (25,3 %), ^{198}Pt (7,2%). Мишень, состоящую из платиновой фольги природного изотопного состава, облучали в течение суток нейтронами в активной зоне ядерного реактора. Полученный образец растворили в 100 мл царской водки. Как показали исследования раствора на полупроводниковом γ-детекторе Canberra, реализованы следующие ядерные реакции:

$_{78}{}^{196}$Pt(n,γ)X_1, $_{78}{}^{198}$Pt(n,γ)X_2, X_2 – β-излучатель и распадается по схеме: $X_2 \rightarrow X_3 + -10\beta$, X_3 – также β-излучатель, то есть, получаем последовательность распадов $X_2 \xrightarrow{\beta^-, t_{1/2}(X_2)} X_3 \xrightarrow{\beta^-, t_{1/2}(X_3)} X_4$, X_4 - стабильный нуклид.

Удельная активность X_2 на момент проведения измерения составила (5,2•104 Бк/мл), X_3 непосредственно перед измерением был извлечён из раствора.

1) Напишите схемы ядерных превращенийи определите X_1, X_2, X_3, X_4.

2) Найдите, в какой химической форме находятся X_1, X_2, X_3 в растворе царской водки, если массовая доля металла в них составляет соответственно 47.81, 48.07 и 58.19 %.

3) Рассчитайте, какое количество радионуклида X_3 (г) накопится через 10 периодов полураспада X_2 после начала измерения, $t_{1/2}(X_2)$ = 30,8 мин, $t_{1/2}(X_3)$ = 3,139 дней.

Для справки:

β-частица - электрон, испускаемый ядром.

Ядерные реакции могут быть описаны в общем случае следующим образом:

Ядро – мишень A + налетающее ядро P→испускаемая частица x и образующееся ядро R. Для обозначения таких реакций используют в общем случае запись A(P, x)R.

Скорость радиоактивного распада пропорциональна числу N радиоактивных ядер определённого типа, присутствующих в данном образце.

Единица радиоактивности в системе СИ - Беккерель (Бк), где 1 Бк≡1 распад/с.

Радиоактивность $A=-dN/dt=\lambda N$, где постоянная распада $\lambda=\ln 2/t_{1/2}= 0{,}693/t_{1/2}$, период полураспада в секундах (t1/2) - другое представление постоянной распада. Период полураспада радионуклида - время, затрачиваемое на уменьшение его активности в два раза.

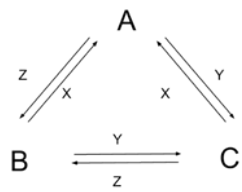
Рассмотрим случай, когда радионуклид **A** распадается с постоянной распада λ_1, образуя дочернее ядро **B**, которое в свою очередь распадается с постоянной распада λ_2, образуя **C**. Схема процесса:**A→B→C**.

Число атомов **B** через время t(c) будет

$$N_2(t) = \frac{\lambda_1}{\lambda_2-\lambda_1} N_{1,0}\left(e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}\right) + N_{2,0}e^{-\lambda_2 t},$$

где $N_{1,0}$ и $N_{2,0}$ — соответственно числа ядер нуклидов **A** и **B** в момент времени t = 0.

4. Бермудский химический треугольник. Известно, что содержание элемента D в бинарных веществах X, Y и Z составляет 11,11%, 5,88% и 17,65% соответственно. Все реакции, представленные на схеме, проходят при 400 °C и в присутствии катализатора.



Вещества A и B реагируют с простым веществом D в присутствии платины или палладия. В отличие от A и B, C реагирует с D в составе никеля Ренея с образованием бутана. Содержание элемента, образующего вещество D в продукте взаимодействия A и D составляет 11,11%.

Вопросы:

1. Определите вещества A, B, C, D, X, Y, Z. Напишите структурные формулы органических веществ.

2. Приведите реакцию C с никелем Ренея. Почему при переработке нефти используется эта реакция.

3. Вещества A и B реагируют с малеиновым ангидридом с образованием веществ E и G. Вещество C не вступает в реакцию с малеиновым ангидридом. Объясните подобное поведение веществ A, B и C по отношению к малеиновому ангидриду. Приведите уравнения реакции. Напишите структурные формулы продуктов реакции и назовите их.

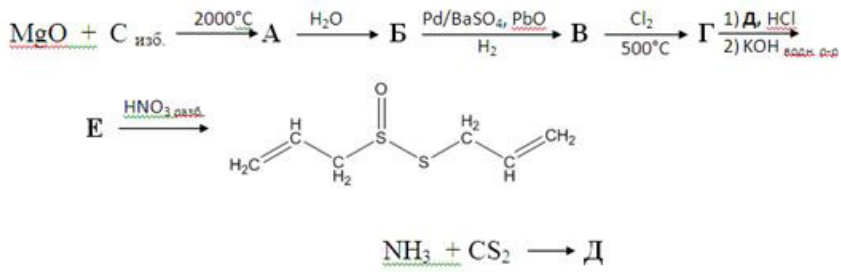
5. Не все кислоты страшные. Кислота **А** – важный продукт жизнедеятельности в организме животных и человека. При кипячении **А** с разбавленной соляной кислотой образуются соединения **Б** и **В**, оба соединения дают реакцию серебряного зеркала. Нагревание **А** до 150°C приводит к образованию вещества **Г** состава $C_6H_8O_4$. Взаимодействие **Г** с избытком эфирного раствора метилмагнийбромида и последующее подкисление приводит к образованию вещества **Д**, которое является продуктом гидроксилирования триметилэтилена нейтральным раствором перманганата калия:

Вопросы:

1. Приведите механизмы реакций сложных эфиров и кетонов с избытком реактива Гриньяра в диэтиловом эфире с дальнейшим подкислением продуктов реакций.
2. Установите структурную формулу соединения **Д**, приведите его название.
3. Установите структурную формулу соединения **Г**, обоснуйте свою точку зрения. Назовите класс соединений, к которым относится **Г**. Напишите механизм реакции получения **Д** из **Г**.
4. Установите структурные формулы и названия соединений **А, Б и В**, обоснуйте свою точку зрения.
5. Предложите три способа получения кислоты **А**, приведите уравнения реакций.
6. Кислота **Е** – структурный изомер кислоты **А**. Приведите структурную формулу и название соединения **Е**. Что образуется при нагревании **Е**?

6. Боевой агент чеснока. Механизм действия чеснока – прекрасного профилактического средства от многих, в первую очередь, простудных заболеваний долгое время был неясен. Сегодня известно, что веществом, обуславливающим бактерицидное действие чеснока, является аллицин.

На приведенной ниже схеме представлен один из возможных способов синтеза аллицина:



Дополнительно известно:

– соединение **А** является бинарным и содержит 42,57% по массе углерода;

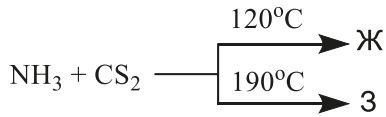
– в молекуле **Б** нет двойных связей;

– соединение **Д** является аналогом широко используемого сельскохозяйственного удобрения и содержит 15,78% *C*, 36,80% *N*, 42,12% *S* (в % от массы), а также *H*.

Вопросы:

1. Установите молекулярные формулы соединений **А** и **Д** (приведите необходимые расчеты и рассуждения), для соединения **Д** установите также структурную формулу. Напишите уравнение реакции образования **А** и **Д**.
2. Изобразите структурные формулы соединений **Б, В, Г, Е** и приведите их названия. Приведите возможный механизм образования **Е**.

При взаимодействии NH_3 и CS_2, в зависимости от условий, помимо соединения **Д** могут образоваться другие продукты:



Так, при нагревании смеси до 120°C образуется соединение **Ж**, повышение температуры до 190°C приводит к образованию **З**. Оба соединения (**Ж и З**) имеют ионную структуру.

3. Приведите структурную формулу соединения **Ж**, если оно имеет тот же качественный и количественный состав, что и **Д**. Назовите это соединение. Напишите уравнение реакции получения этого соединения, а также уравнение реакции **Ж** с водным раствором $FeCl_3$.
4. Установите молекулярную формулу **З**, если известно что оно содержит 20,33% *C*, 47,42% *N*, 27,13% *S*, а также *H* (в % от массы).
5. Изобразите структурную формулу **З**. Как называется эта соль? Попробуйте объяснить устойчивость катиона, входящего в состав этой соли, используя резонансные структуры.

Младшая лига

1. «Аристократы» таблицы Менделеева. Элемент **X** - это серебристо-белый металл, имеющий не только приятную внешность, но и прекрасные физические данные. Он обладает значительной твердостью и прочностью, стойко сопротивляется высоким температурам, износу и другим опасным воздействиям. Его характерная черта - очень большая плотность (22,4 г/см^3). В этом отношении он уступает лишь своему ближайшему соседу - **Y**. Столь знатное происхождение элемента **X**, обеспечивает ему независимое положение в обществе любых кислот, которые не в силах подействовать на него ни при обычной, ни при повышенной температурах. Даже встреча с такой коварной и едкой особой, как царская водка, проходит для **X** бесследно, не оставляя никаких печальных воспоминаний. К сожалению, этого не скажешь о галогенах и кислороде - им **X** противостоять не в силах.

В 1804 году английский химик Смитсон Теннант, исследуя черный порошок, остающийся после растворения самородной **Z** в царской водке, открыл в нем два новых элемента **X** и **Y**. Соли **X** были окрашены буквально во все цвета радуги, в честь которой **X** и получил свое название.

Вопросы:

1. Определите элементы **X, Y, Z** и напишите реакцию растворения **Z** в царской водке.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения.

(Вещества **A-E** являются соединениями элемента **X**. Вещество **D** является димером)

$$\mathbf{X} \xrightarrow{+O_2\ (600^\circ C)} \mathbf{A}(\text{черно-синий}) \xrightarrow{+Cl_2(400^\circ C)} \mathbf{B}(\text{коричневый}) \xrightarrow{+KOH} \mathbf{C}\downarrow(\text{синий}) \xrightarrow{C_2H_5OH} \mathbf{D}\downarrow(\text{черный})$$

$$\mathbf{X} \xrightarrow{+F_2\ (240^\circ C)} \mathbf{E}(\text{желтый}) \xrightarrow{+H_2O} \mathbf{C}\downarrow(\text{синий})$$

Определите вещества **A – E**, если известно, что:

Соединение	C	D
Массовая доля вещества X, %	73,85%	79,01%

3. Ежегодное производство **X** на Земле составляет около 3 тонн. Укажите две области применения вещества **X**.

2. Нобелевский материал. Физика, 2010 г.

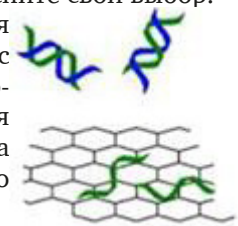
Андрей Гейм. Родился 21 октября 1958 г. в Сочи. Советский, нидерландский и британский физик Константин Новосёлов. Родился 23 августа 1974 г. в Нижнем Тагиле. Российский и британский физик.

Графен - плоский нанокристалл из атомов углерода, образующих гексагональную сетку и находящихся в состоянии sp^2 гибридизации. Графен является одним из самых удивительных материалов, открытых в последние годы. Уникальные прочностные, электронные, магнитные, оптические и тепловые характеристики, выдающиеся перспективы для прикладного применения превратили графен в один из самых популярных материалов среди ученых и исследователей в области нанотехнологий.

1. Рассчитайте массу графенового полотна, размером со стандартное футбольное поле (105×68 м).
2. Так как атомы углерода в графене находятся в ненасыщенном состоянии, графен способен образовывать связи с некоторыми газообразными веществами.

Чему равно максимальное число молекул водорода, которые может присоединить указанный выше графеновый фрагмент? Обоснуйте свой ответ.

3. Как Вы думаете, в каком растворителе графеновые нанолисты будут растворяться лучше - в воде или в бензоле? Объясните свой выбор.
4. Из литературы известно, что одноцепочечная молекула ДНК (не содержащая вторую нить с комплементарными основаниями) легко адсорбируется на поверхность графена. В то же время двуцепочечная молекула ДНК почти не способна адсорбироваться на графен. В чем причина такого различия?



5. Одним из производных графена является его оксид - окисленная форма данного материала. Какие функциональные группы может содержать оксид графена? Назовите не менее четырех групп.
6. Назовите примеры перспектив практического применения графена.

Справочная информация:

Длина связи C–C в графене равна 0.142 нм (1 нм= 10^{-9}м).

3. Энергия спортсмена. Полное аэробное (с участием кислорода) окисление глюкозы в клетках до CO_2 и H_2O является одним из основных источников энергии, запасаемой в виде АТФ (аденозин**три**фосфата), которая синтезируется в реакции фосфорилирования АДФ (аденозин**ди**фосфата) с участием мембраны митохондрий. В свою очередь, за счет выделяющейся энергии при гидролизе АТФ до АДФ и фосфата протекают многие биохимические процессы в клетках, в том числе, циклы мышечного сокращения-расслабления, т.е. совершается физическая работа.

Аэробный энергетический обмен глюкозы состоит из двух макроэтапов:

Гликолиз протекает в цитоплазме клеток без участия кислорода, в котором молекула глюкозы окисляется до двух молекул пировиноградной кислоты (CH_3-CO-COOH). При этом окисление 1 молекулы глюкозы сопровождается синтезом всего двух молекул АТФ.

Далее молекулы пировиноградной кислоты попадают в митохондрии, в которых последовательно окисляются до ацетилкоэнзима-А, затем в цикле трикарбоновых кислот (цикле Кребса) - до CO_2 и H_2O. Завершающий этап митохондриального окисления называется окислительное фосфорилирование, протекает с участием O_2 и приводит к синтезу основного числа молекул АТФ.

В целом, при полном (аэробном) окислении глюкозы 41,16% энергии, выделяющейся при окислении глюкозы до CO_2 и H_2O, затрачивается на фосфорелирование АДФ, т.е. запасается клеткой в виде n молекул АТФ и при необходимости может затрачиваться на те или иные биохимические нужды, например, на совершение мышечной работы. Остальная часть энергии переходит в тепло и обеспечивает поддержание температуры тела.

При дефиците кислорода в мышечных тканях, например, при больших нагрузках на мышечные ткани, при условии, что эритроциты не успевают поставлять необходимое количество кислорода, окисление глюкозы ограничивается только первым макроэтапом. А образующаяся пировиноградная кислота восстанавливается до молочной кислоты, которую называют «токсин усталости». Такое окисление глюкозы до молочной кислоты называется «молочнокислое брожение» или «анаэробный гликолиз».

$\Delta_f H$ (кДж/моль) глюкозы, CO_2 и H_2O равны -1260, -393,5 и -285,8, соответственно. При гидролизе одного моля АТФ до АДФ и фосфата выделяется 30,5 кДж энергии.

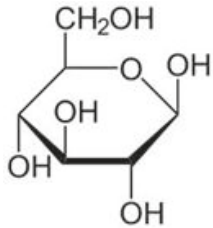
Вопросы:

1. Найдите, какое количество молекул АТФ образуется из АДФ при полном окислении одной молекулы глюкозы в организме до CO_2 и H_2O. $\Delta_f H$(кДж/моль) глюкозы, CO_2 и H_2O равны -1260, -393,5 и -285,8 соответственно. При превращении одного моля АТФ в АДФ образуется 30,5 кДж энергии. Влияет ли на энергетику процесса количество этапов окисления?
2. Сколько граммов глюкозы расходует человек при беге на 1км со скоростью 11 км/ч, если известно, что при таком темпе человек в сред-

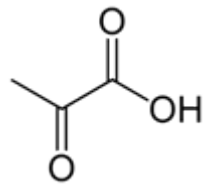
нем расходует 485 ккал/ч? Считать глюкозу единственным источником энергии и что идет только аэробный гликолиз. 1кал=4,2Дж.

3. При сильных перегрузках в мышечных тканях, включается анаэробный гликолиз, в котором вместо пирувата образуется молочная кислота. Найдите, сколько энергии выделяется при превращении 1 моля глюкозы в 2 моля молочной кислоты, если известно, что энтальпия сгорания молочной кислоты – -1364 кДж/моль.

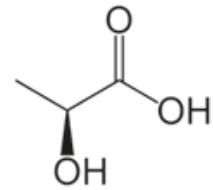
Для справки:



Глюкоза ($C_6H_{12}O_6$)



Пируват ($C_3H_4O_3$)



Молочная кислота ($C_3H_6O_3$)

4. *См. задание 3 старшей лиги.*

5. Выжить в космосе. Реакция Сабатье, представляет собой реакцию водорода с диоксидом углерода (при повышенных температуре и давлении в присутствии никелевого катализатора) для производства метана и жидкой воды. В качестве более эффективного катализатора может применяться рутений с оксидом алюминия.

В настоящее время генераторы кислорода на борту Международной Космической Станции производят кислород из воды посредством электролиза и сбрасывают образующийся водород в космическое пространство. В процессе дыхания кислородом образуется диоксид углерода, который необходимо удалять из воздуха и впоследствии избавляться от него. Этот подход требует регулярных поставок значительного количества воды на космическую станцию для производства кислорода, помимо воды для питья, гигиены и т. д. Такое значительное снабжение водой станет недоступно в будущих долговременных полётах за пределы околоземной орбиты.

НАСА в настоящее время изучает использование реакции Сабатье для восстановления воды из выдыхаемого диоксида углерода для использования на Международной Космической Станции и в будущих полётах. Другое образующееся соединение в реакции Сабатье - метан, вероятно, сбрасывалось бы в космическое пространство. Поскольку половина участвующего в реакции водорода сбрасывается в составе молекул метана, для его компенсации потребуется поставка с Земли дополнительного водорода. Однако это даёт почти замкнутый цикл обращения воды, кислорода и диоксида углерода. Для поддержания цикла требуется подача извне весьма умеренного количества водорода.

Вопросы:

1. Напишите уравнения всех описанных реакций, нарисуйте описанную схему производства кислорода с использованием реакции Сабатье и замкнутым циклом обращения воды.
2. Человеку для дыхания требуется примерно 1 моль кислорода в час. Рассчитайте, на сколько дней 3-м космонавтам на борту МКС хватит:

а) 1 тонны воды, привезенной только для производства кислорода, без использования реакции Сабатье.

б) 1 тонны водорода, привезенного для производства кислорода с применением реакции Сабатье и замкнутым циклом использования воды.

3. Рассчитайте экономию доставки ресурсов на орбиту (получаемую при использовании реакции Сабатье) в расчете на 1 космонавта на борту в сутки (24 часа), если известно что стоимость доставки 1 кг груза на орбиту составляет 3000$.
4. Стандартные энтальпии образования воды, метана и углекислого газа приведены в таблице:

	CO_2(г)	CH_4(г)	H_2O(ж)
ΔНообр.,298,15 (кДж/моль)	−394	-75	−286

а) Рассчитайте тепловые эффекты реакции Сабатье в расчете на 1 моль метана и реакции разложения воды в расчете на 1 моль кислорода. Чье имя носит закон, по которому Вы произвели расчеты?

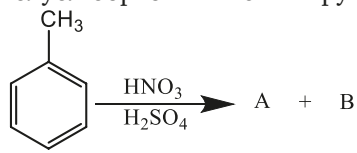
б) Зная, что суммарная мощность солнечных генераторов на МКС составляет 32,8 кВт, (примите, что станция находится 5 часов в сутки под солнечным светом) рассчитайте, сколько процентов от мощности генераторов (минимум) должно тратиться на систему производства кислорода с применением реакции Сабатье, если на станции живут 3 космонавта?

Для справки: 1 Дж= 1 Вт•с.

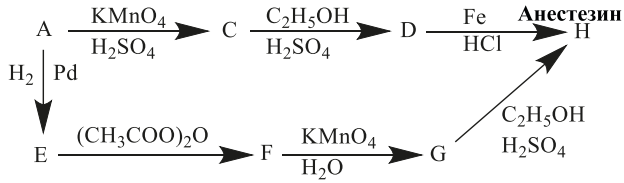
6. Лечим без боли. Бензокаин («Анестезин») — одно из первых синтетических соединений, применяемых как анальгетик местного действия. Несмотря на то, что он существует более 100 лет (синтезирован в 1890 г., а начал применяться с конца 90-х годов 19 века), его до сих пор относительно широко используют как отдельный препарат, так и вместе с другими лекарственными средствами.

Исходным веществом для получения анестезина является толуол.

На первой стадии толуол обрабатывают нитрующей смесью, получая смесь двух изомеров.



Дальнейший синтез можно провести по следующей схеме:



Вопросы:

1. Напишите структурные формулы изомеров, которые образуются при обработке толуола нитрующей смесью. С помощью электронных эффектов объясните, почему идет образование только этих двух изомеров и не образуется третий изомер. Как можно разделить данные изомеры?
2. Известно, что для синтеза анестезина используется изомер А, в спектре ЯМР ^{1}H которого наблюдается только 2 дублета в ароматической области и синглет в алифатической области (молекула имеет ось симметрии второго порядка). Расшифруйте цепочку превращений, приведите структурные формулы соединений А-Н.
3. Известно, что превращение А в Е не затрагивает структуру бензольного кольца. Однако, если вместо бензольного фрагмента был бы алкен, то произошло бы восстановление кратной связи водородом в алкене. Объясните причину такого различия.
4. Если подействовать на анестезин водным раствором нитрита натрия в кислой среде при нагревании, то образуется соединение I, содержащее 65.05% C; 6.07% H; 28.88% O по массе. А если на анестезин сначала подействовать водным раствором нитрита натрия в кислой среде, а затем метоксибензолом ($C_6H_5OCH_3$), то образуется соединение К, содержащее 67.59% C; 5.67% H; 16.88% O по массе. Приведите структурные формулы соединений I и К. Какая реакция лежит в основе обоих превращений? Напишите структуру образующегося интермедиата (промежуточного соединения).

Экспериментальный тур
Задания
Старшая лига

Химическая посуда и оборудование

Наименование	*Количество*
Бюретка, 25 мл	1
Колба Эрленмейера	3
Пипетка Мора, 10 мл	1
Химический стакан	1
Пробирка	5
Пипетка для отбора проб	1

Реактивы

Наименование	*Объем*
Салициловая кислота, водный раствор	30 мл
Глицин, водный раствор	30 мл
Аскорбиновая кислота, водный раствор	30 мл
Пурген, водный раствор	30 мл
Глюкоза, водный раствор	30 мл
Резорцин	30 мл
Смесь никотиновой и аскорбиновой кислот, водный раствор *(для количественного анализа, задача 2)*	50 мл
$CuSO_4$, 5% водный раствор	50 мл
NaOH, 5% водный раствор	50 мл
$FeCl_3$, 5% водный раствор	50 мл
I_2/KI, стандартный водный раствор *(концентрацию необходимо уточнить у членов жюри)*	50 мл
NaOH, стандартный водный раствор *(концентрацию необходимо уточнить у членов жюри)*	50 мл
Крахмал, 1% водный раствор	10 мл

Введение

Ятрохимия (от др.-греч. ἰατρός — врач) — рациональное направление алхимии XVI и XVII вв., стремившееся поставить химию на службу медицине. Главной ее целью являлось приготовление лекарств.

Основоположником ятрохимии считается немецкий врач и алхимик Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм (1493—1541), вошедший в историю под псевдонимом Парацельс. Парацельс разделял древнегреческое учение о четырёх элементах-стихиях и арабскую теорию трёх принципов. Медицина Парацельса основывалась на ртутно-серной теории. Парацельс утверждал, что задача алхимии — изготовление лекарств: *«Химия — один из столпов, на которые должна опираться врачебная наука. Задача химии вовсе не в том, чтобы делать золото и серебро, а в том, чтобы готовить лекарства»*.

Критикуя ятрохимию, Р. Бойль указывал, что химия имеет самостоятельную задачу «определения состава веществ, что позволит обогатить и медицину». Сыграв положительную роль в борьбе с догмами схоластической средневековой медицины, ятрохимия во второй половине XVIII в. перестала существовать как в химии, так и в медицине, однако повлияла на появление и становление фармакологии.

Конечно же со времен Парацельса наука химия далеко вперед шагнула на поприще создания лекарственных препаратов. Бесспорно, что появление синтетических препаратов совершило революцию в обществе и медицине, значительно повысив среднюю продолжительность жизни человека.

В данной работе Вам предлагается провести качественный анализ распространенных лекарственных препаратов.

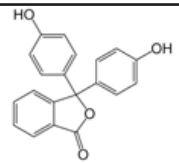
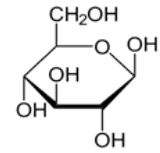
1. Внимательно прочитайте и ответьте на предложенные в данном задании вопросы:

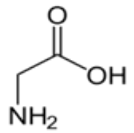
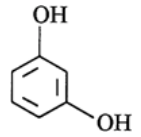
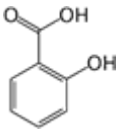
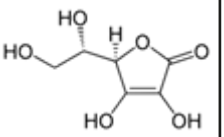
A) соотнесите названия лекарственных препаратов (левый столбец таблицы) с их структурными формулами (правый столбец таблицы);

B) предложите методику качественного определения этих веществ методом функционального анализа с использованием имеющихся в Вашем распоряжении оборудования и реактивов;

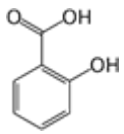
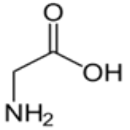
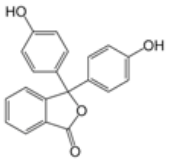
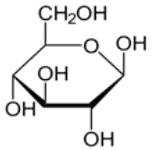
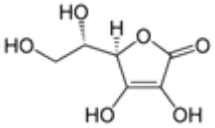
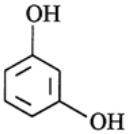
C) предложите наиболее рациональную (с наименьшим числом операций и максимально экономным расходом реактивов) методику количественного титриметрического определения компонентов в смеси растворов никотиновой и аскорбиновой кислот с использованием имеющихся в Вашем распоряжении оборудования и реактивов;

D) укажите биологическую роль никотиновой и аскорбиновой кислот.

1) Глюкоза	**A)** 	4) Аскорбиновая кислота	**D)** 

2) Салициловая кислота	 В)	5) Глицин	 Е)
3) Пурген	 С)	6) Резорцин	 F)

2. Качественный анализ препаратов. Вам выданы шесть пронумерованных пробирок, в которых находятся растворы салициловой кислоты, пургена, аскорбиновой кислоты, глицина, глюкозы и резорцина. С помощью имеющихся в Вашем распоряжении реактивов (растворы FeCl3, NaOH, CuSO4) определите, в какой пробирке находится каждое из веществ. Решение представьте в виде таблицы. Напишите уравнения реакций, подтверждающие открытие веществ. Верное соответствие названий веществ и их структурных формул представлено в таблице *(см. ниже)*

Вещество	***Структурная формула***	***Вещество***	***Структурная формула***
1) Салициловая кислота	 А)	4) Глицин	 Г)
2) Пурген	 Б)	5) Глюкоза	 Д)
3) Аскорбиновая кислота	 В)	6) Резорцин	 Е)

3. Количественное определение содержания компонентов смеси растворов никотиновой и аскорбиновой кислот

Работа состоит из двух частей:

- определение общего содержания кислот методом алкалиметрии;
- определение содержания аскорбиновой кислоты методом прямой йодиметрии.

Алкалиметрическое титрование

Заполните бюретку стандартным раствором гидроксида натрия (концентрацию уточните у членов жюри). Аликвоту исследуемого раствора с помощью пипетки Мора перенесите в колбу Эрленмейера, добавьте туда же одну-две капли раствора фенолфталеина и оттитруйте раствором щелочи до появления устойчивой малиновой окраски. Титрование следует прекратить, когда цвет раствора изменится от одной добавленной капли титранта.

ВНИМАНИЕ!

Ни в коем случае не перетитровывайте исследуемый раствор!

ВНИМАНИЕ!

Оттитрованный раствор не сливать!

Оставьте его, отложив в сторону, и еще два раза оттитруйте щелочью новые аликвоты неизвестного раствора. Вычислите суммарную концентрацию двух кислот.

По окончании алкалиметрического титрования все три колбы Эрленмейера с алкалиметрически оттитрованными растворами оттитровывают йодиметрически по представленной ниже методике. Перед этим не забудьте слить остатки раствора щелочи из бюретки и промыть ее сначала водопроводной, затем дистиллированной водой.

Йодиметрическое титрование

ВНИМАНИЕ!

Приступая к иодиметрическому титрованию, Вы должны быть уверены в том, что растворы, оставшиеся после алкалиметрического титрования, не перетитрованы щелочью. В противном случае избыток щелочи может связать йод, что в итоге приведет к получению неверных результатов.

Заполните бюретку стандартным раствором йода (точную концентрацию уточните у членов жюри). Оттитруйте каждый из оставшихся от алкалиметрического титрования растворов стандартным раствором йода следующим образом.

В одну из колб с раствором, оставшимся после алкалиметрического титрования, добавьте три-пять капель раствора крахмала и оттитруйте раствором йода до появления устойчивой синей окраски. Проделайте эти же операции с остальными двумя растворами в колбах.

По полученным данным вычислите концентрацию аскорбиновой кислоты.

В заключении рассчитайте и четко приведите:

- молярную концентрацию никотиновой кислоты;
- молярную концентрацию аскорбиновой кислоты;
- уравнения реакций, сопровождающих все этапы алкалиметрического и йодиметрического титрований.

Младшая лига

Оборудование

Задание 1

Наименование	*Количество*
воронка для фильтрования	1
фильтровальная бумага	3
стеклянная палочка	1
штатив для пробирок	1
пробирки	2
химический стакан	2
держатель пробирок	1
шпатель	1
глазная пипетка	1
спиртовка	1 шт. на двоих

Задание 2

Наименование	*Количество*
штатив для бюретки	1
бюретка, 25/50 мл	1
пипетка Мора, 10 мл	1
мерная пробирка	1
колба Эрленмейера	2
химический стакан	1

Реактивы

Задание 1

Наименование	*Количество*
образец «Problem 1»	5 г
HCl, 5% водный раствор	20 мл
Na_2SO_4, 10% водный раствор	20 мл
$Pb(NO_3)_2$, 10% водный раствор	20 мл
$(NH_4)_2C_2O_4$, 10% водный раствор	20 мл
дистиллированная вода	

Задание 2

образец «Problem 2»	50 мл
NaOH, 0,1 М водный раствор	100 мл
формалин, 25% водный раствор	60-100 мл
фенолфталеин, 1% спиртовый раствор	50 мл

1. «Порошок из старинной лаборатории». В кабинете химии старого заброшенного здания школы находится химическая лаборатория. Внутри всё целое и ничего не вынесено - огромное количество колб, пробирок, реактивов и прочих веществ. При разборе запасов этой лаборатории в закупоренной, но треснувшей стеклянной таре с нечитабельной этикеткой был обнаружена серовато-белая сильно слежавшаяся твердая масса. Сегодня она представлена в тщательно истертом виде на Вашем рабочем столе в баночке с надписью «Problem 1».

1. Используя реактивы и оборудование, предложенные для задания 1 *(смотрите перечень)* определите качественный катионный и анионный состав «неизвестного порошка». Опишите все примененные Вами операции.

2. Напишите уравнения реакций, обусловливающих наблюдаемые Вами явления при проведении анализа.

3. Напишите Ваше предположение о том, для чего был предназначен этот порошок? Каков был его первоначальный качественный химический состав? Как он оказался среди запасов школьной лаборатории?

2. «Химия на службе медицины». Цирроз печени – это довольно тяжелое хроническое заболевание, сопровождающееся структурными изменениями печени с образованием рубцовых тканей, сморщиванием органа и уменьшением ее функциональности.

Вследствие гибели печеночных клеток под действием различных повреждающих факторов нормальная ткань печени замещается фиброзной

с формированием узлов и перестройкой всей структуры печени. Нарушение структуры печени приводит к нарушению всех ее функций.

При циррозе печени развивается печёночная энцефалопатия. Эндогенные нейротоксины, накапливающиеся в результате печёночной недостаточности, приводят к отёку и функциональным нарушениям нервной ткани.

Наиболее значимый нейротоксин – аммиак, повышение концентрации которого связано со снижением синтеза мочевины и глутамина в печени. Аммиак в неионизированной форме проникает через гематоэнцефалический барьер, оказывая нейротоксическое действие. Из организма он выделяется вместе с мочой главным образом в виде солей аммония. Норма содержания катиона аммония в моче взрослого человека колеблется в пределах 0,02 – 0,05 моль/л. У больных циррозом печени содержание катионов аммония почти всегда превышает вышеуказанный предел.

Сегодня Вы попробуете установить концентрацию солей аммония в образце мочи и выдвинуть предположение о том, здоровому или больному человеку она принадлежит. Обратите внимание, что у каждого участника содержание катионов аммония может различаться.

На Вашем рабочем столе в баночке с надписью «Problem 2» находится необходимое количество образца мочи (созданная в лабораторных условиях имитация с достаточно близкими по отношению к натуральному образцу химическими и органолептическими показателями) взрослого человека. Целью задания будет являться определение массового содержания катиона аммония в этом образце формальдегидным методом кислотно-основного (алкалиметрического) титрования по заместителю, принцип которого заключается в оттитровывании образовавшейся при взаимодействии катионов аммония с формальдегидом кислоты. Ее количество эквивалентно количеству изначально содержавшегося в исследуемом растворе катионов аммония.

ВНИМАНИЕ!

Перед тем как получить текст методики определения **попробуйте написать ее самостоятельно**, учитывая представленные для задания 2 оборудование и реактивы. Не забудьте написать уравнения реакций. На это задание Вам предоставляется тридцать минут (5 баллов).

По окончании написания методики сдайте Вашу рукопись одному из членов жюри, находящихся в лаборатории. По истечении тридцати минут все участники получат от членов жюри методику дальнейшего выполнения работы.

2 (продолжение). Теперь Вы получили методику дальнейшего выполнения задания. Убедительно просим сначала внимательно прочитать ее описание, прежде чем приступать к работе.

В тексте методики Вы найдете вопросы, касающиеся ее химизма. Не забудьте ответить на них.

ВНИМАНИЕ! В процессе выполнения титрования Вы будете иметь дело с формалином – водным раствором формальдегида – сильного токсина и, возможно, канцерогена, стабилизированного **метанолом**. Избегайте всякого непосредственного контакта с кожей, слизистой оболочкой глаз и рта. Раствор имеет крайне неприятный запах, поэтому убедительно просим Вас не вдыхать его паров, не наклоняться над ним. Советуем Вам проводить работу с этим раствором, держа голову от него на расстоянии вытянутой руки.

Также обратите внимание на то, что **метанол**, содержащийся в этом растворе, чрезвычайно ядовит: попадание его в пищеварительную систему в количестве **даже 10 мл**, а также длительное вдыхание его паров приводит к абсолютно полной и **необратимой потере зрения!**

Поэтому, еще раз просим Вас быть крайне внимательными при работе с формалином и соблюдать описанную технику безопасности!

ВНИМАНИЕ! Формальдегид в водном растворе (формалин) при хранении склонен к олигомеризации (связывание до ста молекул формальдегида – мономера, в одну цепь – олигомер), что приводит к помутнению раствора или даже выпадению белого осадка параформа – олигомера формальдегида. Поэтому возможное наличие в представленном Вам формалине помутнения или небольшого количества осадка считайте нормальным, так как это никоем образом не повлияет на результаты анализов.

Методика количественного определения аммонийного азота

Бюретку заполните стандартным раствором NaOH (точную концентрацию уточните у членов жюри). С помощью мерного цилиндра отмерьте 20 мл раствора формалина, перенесите его в колбу Эрленмейера, добавьте к нему две капли индикатора фенолфталеина и добавляйте по каплям раствор щелочи из бюретки до появления устойчивого слабо-розового окрашивания титруемого раствора от одной избыточной капли титранта. Объем израсходованного на нейтрализацию муравьиной кислоты раствора щелочи фиксировать не нужно.

ВНИМАНИЕ! Ни в коем случае не перетитровывайте раствор формалина щелочью. Приступая к следующему этапу работы, Вы должны быть уверены в том, что растворы, оставшиеся после алкалиметрического титрования, не перетитрованы щелочью.

После этого пипеткой Мора отберите аликвоту образца «мочи» и перенесите в колбу с нейтрализованным раствором формалина. Перемешайте содержимое колбы и оставьте примерно на пять минут. В результате реакции образуется гексаметилентетрамин (уротропин) и выделяется свободная кислота:

$$4NH_4^+ + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)6N_4 + 4H^+ + 6H_2O$$

По истечении этого времени начните титровать получившийся раствор щелочью, не забыв зафиксировать начальное показание объема рас-

твора. Добавляйте по каплям раствор щелочи из бюретки до появления устойчивого слабо-розового окрашивания титруемого раствора от одной избыточной капли титранта. Выполните титрование с новыми пробами исследуемого раствора еще два раза.

По окончании выполнения анализа выполните **следующие задания:**

1) Напишите уравнения реакций нейтрализации муравьиной кислоты:
   а) гидроксидом натрия;
   б) гидроксидом бария.

2) Объясните, для чего необходима предварительная нейтрализация раствора формалина? Почему не следует фиксировать объем израсходованной на эту операцию щелочи?

3) Объясните, по какой причине не следует перетитровывать раствор формалина раствором щелочи?

4) Приведите полное название этой методики по классификации методов титрования?

5) На основании полученных экспериментальных данных рассчитайте концентрацию катионов аммония и сделайте вывод о том, здоровому или больному человеку принадлежит исследованный Вами образец «мочи»?

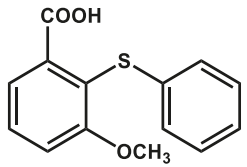
Решения

Старшая лига

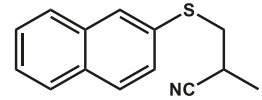
Старшая лига

1.

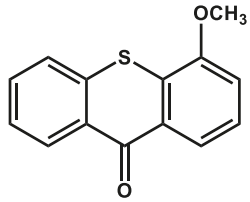
A:



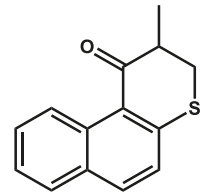
D:



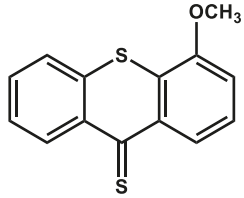
B:



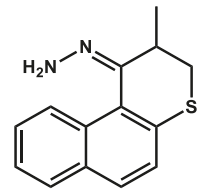
E:



C:



F:

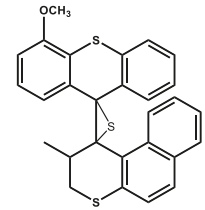


2) Реакция получения **A** относится к кросс-сочетаниям, реакция получения **D** - классическое присоединение по Михаэлю. Превращения **A→B** и **D→E** относятся к реакциям внутримолекулярного ацилирования.

3) Главная функциональная группа в молекуле **C** напоминает кето-группу, но так как вместо кислорода в ней находится сера, данное соединение относится к классу тиокетонов. Соединение **F** относят к классу гидразонов.

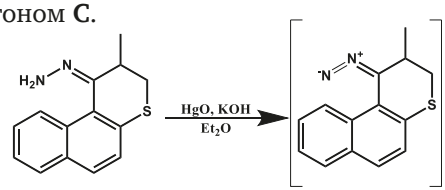
4) Соединение **G** представляет собой тиоэпоксид, который под действием трифенилфосфина легко теряет серу и превращается в молекулярный мотор **X**.

G:



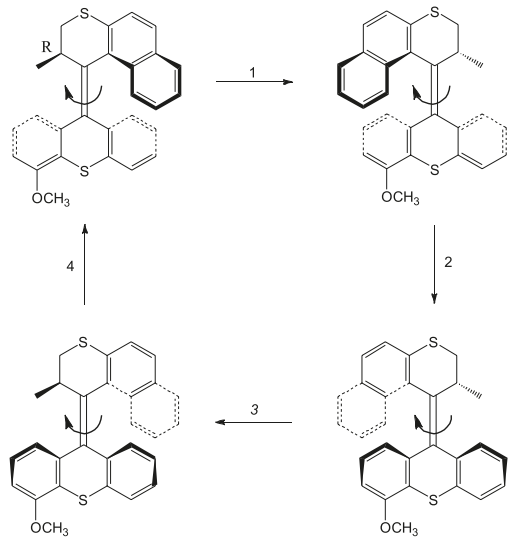
Синтез молекулярного мотора **X** проводят с использованием тиокетона **C**, а не кетона **B**, так как сера ввиду ее большего атомного радиуса позволяет в отличие от кислорода легко создавать эпоксидный мостик, не давая при этом практически никаких побочных продуктов с раскрытым эпоксидным циклом.

5) Реакция получения **G** относится к реакциям диазотирования. Она начинается со стадии синтеза диазосоединения, которое затем вступает в реакцию с тиокетоном **C**.



6) На приведенной схеме изображен процесс вращения для одного из энантиомеров молекулярного мотора **X** в форме R-изомера (по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога).

Во-первых, как понятно из структурной формулы молекулярного мотора **X**, он может существовать в виде цис- и транс-изомеров. В то же время ясно, что нафталиновый фрагмент может двойственно располагаться по отношению к нижней части молекулы **X**. Анализ этих фактов позволяет схематично описать процесс вращения мотора.

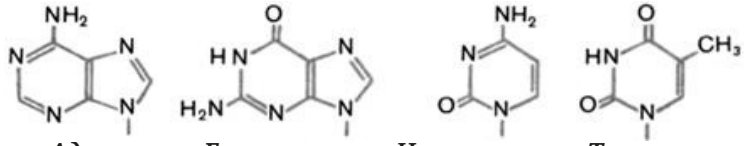


На схеме нижняя часть мотора неподвижна, а верхняя вращается по часовой стрелке.

7) Как видно из схемы вращения молекулярного мотора, стадии 1 и 3 протекают с цис-транс-изомеризацией двойной связи, а стадии 2 и 4 - с инверсией положения нафталинового фрагмента. Поскольку процесс цис-транс-изомеризации весьма энергозатратен и требует быстрого кратковременного разрыва π-связи, он может протекать только под воздействием света. В то же время процесс инверсии нафталинового фрагмента - результат термодинамического выравнивания энергии молекулы, приводящий к образованию более стабильной формы, поэтому скорость его протекания будет расти пропорционально температуре.

2. 1) Молекула ДНК имеет форму двойной спирали, в которой каждая нить представляет собой цепочку нуклеотидов. В такой форме ДНК существует благодаря образованию водородных связей между комплементарными азотистыми основаниями у нуклеотидов противоположных нитей.

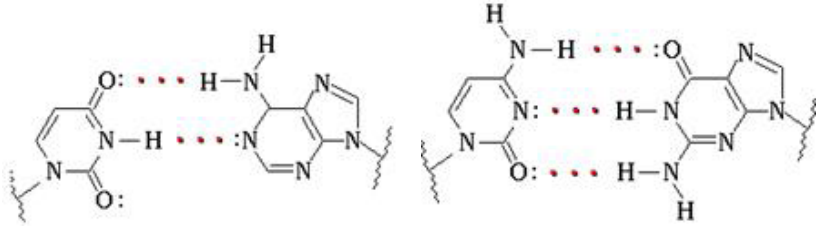
2) Существуют 4 азотистых основания, входящих в состав ДНК:



Аденин ***Гуанин*** ***Цитозин*** ***Тимин***

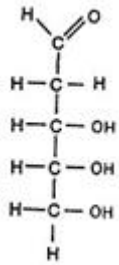
3) Комплементарность - взаимное соответствие молекул азотистых оснований, обеспечивающее образование водородных связей между пространственно взаимодополняющими (комплементарными) структурными фрагментами молекул.

Комплементарными являются Аденин с Тимином, а также Гуанин с Цитозином. Аденин и Тимин способны образовывать 2 водородных связи, а Гуанин с Цитозином - 3 водородных связи.

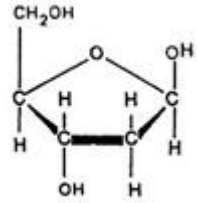


Тимин Аденин ***Цитозин Гуанин***

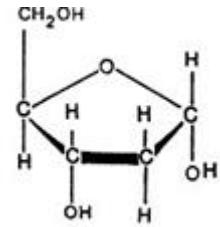
4) Молекула дезоксирибозы сама по себе может существовать в трех основных формах: нециклической, а также α-циклической и β-циклической (фуранозные формы).



Нециклическая форма

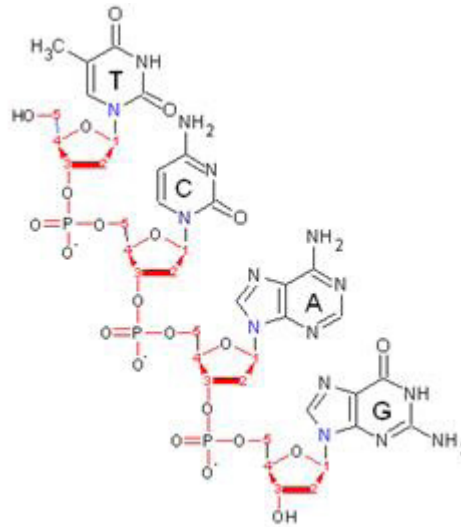


β-дезоксирибоза



α -дезоксирибоза

Каждый нуклеотид состоит из остатка фосфорной кислоты, присоединённого по 5'-положению к молекуле сахара дезоксирибозы, к которой также через гликозидную связь (C—N) по 1'-положению присоединено одно из четырёх азотистых оснований.



5) Практически все белковые соединения закодированы в нуклеотидной последовательности молекулы ДНК. В общих чертах, мутация в ДНК приводит к нарушению считывания последовательности ДНК при синтезе белка. Поэтому, в белок встраивается неправильная аминокислота, вследствие чего изменяется его структура и нарушается активность. Это приводит к тому, что биохимическая реакция, в которой участвует данный белок (фермент) перестает протекать в организме, данный сбой приводит к накоплению исходных веществ и дефициту продуктов реакции, что приводит к каскадному нарушению других биохимических процессов и является непосредственной причиной возникновения заболевания.

Так как данное заболевание вызвано необратимой мутацией в ДНК, полностью вылечить его нельзя (даже генная инженерия не способна изменить гены живущих людей). Можно лишь поддерживать человека, не давая прогрессировать болезни.

6) Основной ответ на этот вопрос заключается в том, что большая часть молекулы ДНК - некодирующая (состоит из спейсерных последо-

вательностей, в которых не закодирована информация). Данные последовательности действительно очень похожи у большинства живых организмов. К тому же, многие химические реакции, которые происходят в растениях и в человеке, похожи, потому что выполняются схожими белками. Но разница в 50% - очень значительна, так как большая часть белок-кодирующих генов сильно отличается, что и приводит к большим различиям между людьми и бананами.

7) Расшифровка структуры ДНК (1953 г.) стала одним из поворотных моментов в истории биологии. За выдающийся вклад в это открытие Фрэнсису Крику, Джеймсу Уотсону и Морису Уилкинсу была присуждена Нобелевская премия по физиологии и медицине в 1962 г. Огромный вклад внесла Розалинд Франклин, которая получила рентгенограммы, без которых Уотсон и Крик не имели бы возможность сделать выводы о структуре ДНК, но она умерла в 1958 г. от рака, а Нобелевскую премию не дают посмертно.

3. 1) Радионуклид ^{196}Pt захватывает нейтрон, то есть он увеличивает свою атомную массу, но не меняет заряд ядра, так X_1 - $^{197}_{78}Pt$ или $^{197m}_{78}Pt$ который распадается γ-излучением до $^{197}_{78}Pt$, принимаются оба варианта. Подобным образом, X_2 - $^{199}_{78}Pt$, X_3 - $^{199}_{79}Au$ потому что заряд β-частицы -1, масса приблизительно равна 0, это приводит к увеличению заряда ядра на 1 и сохранению массы ядра, X_4 - $^{199}_{80}Hg$.

$$^{196}_{78}Pt + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{197}_{78}Pt + \gamma \qquad (X_1 = {}^{197}_{78}Pt)$$
$$^{198}_{78}Pt + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{199}_{78}Pt + \gamma \qquad (X_2 = {}^{199}_{78}Pt)$$
$$^{199}_{78}Pt \rightarrow {}^{199}_{79}Au + {}^{0}_{-1}e \qquad (X_3 = {}^{199}_{79}Au)$$
$$^{199}_{79}Au \rightarrow {}^{199}_{80}Hg + {}^{0}_{-1}e (X_1 = {}^{199}_{80}Hg)$$

2) Обычно при взаимодействии металла с царской водкой образуются хлоридные комплексы. Полагая, что для Pt в комплексных соединениях наиболее характерно координационное число, равное 6, можно рассчитать молярную массу комплекса M(комплекс X1) = 197/0,4781 = 412, максимальное число атомов хлора (412-197)/35,5 = 6, молярная масса остатка 412-197-6·35,5 = 2, что может соответствовать двум атомам водорода. Таким образом, химическая формула $H_2{}^{197}PtCl_6$, что очень вероятно. Проводя аналогичные рассуждения, находим $H_2{}^{199}PtCl_6$ и $H^{199}AuCl_4$ (для Au характерное координационное число – 4) для оставшихся молекул.

3) 10 периодов полураспада X_2 – 308 минут=18480 секунд. $t_{1/2}(X_2)$=30,8 минут=1848 секунд, $t_{1/2}(X_3)$=3,139 дней=271209,6 секунд. $\lambda(X_2)$= 0,693/1848=3,75·10^{-4}с$^{-1}$, λ(X3)=0,693/271209,6=2,56·10^{-6}с$^{-1}$.

Число атомов X_2 и X_3 при t=0 равняется $N_{1,0}=A_{1,0}/\lambda$=5,2·104·100/(3,75·10-4)=1,39·1010 и $N_{2,0}$ = 0 (т.к. в условии задачи дано, что X_3 извлечен из раствора на момент проведения измерения).

В соответствии с информацией, данной в задаче, число атомов X^3 будет $N_2 = \frac{3{,}75 \cdot 10^{-4}}{2{,}56 \cdot 10^{-6} - 3{,}75 \cdot 10^{-4}} 1{,}39 \cdot 10^{10}\left(e^{-3{,}75 \cdot 10^{-4} \cdot 18480} - e^{-2{,}56 \cdot 10^{-6} \cdot 18480}\right) = 1{,}33 \cdot 10^{10}$

$N(X_3) = 1{,}33 \cdot 10^{10}$. То есть $m(X_3) = N(X_3) \cdot M(X_3)/NA = 1{,}33 \cdot 10^{10} \cdot 199/(6{,}02 \cdot 10^{23}) = 4{,}4 \cdot 10^{-12}$ (г).

4. 1) Упоминание таких катализаторов как палладий, платина и никель Ренея сразу наталкивает на мысль о том, что вещество D - водород.

Из этого следует, что:

Содержание H	*Возможная молекулярная масса вещества X*	*Возможная молекулярная масса вещества Y*	*Возможная молекулярная масса вещества Z*
1	9	17	5,67
2	18	34	11,33
3	27	51	17
4	36	68	22,66

Из приведенных расчетов и из того, что X, Y, Z являются бинарными веществами можно определить, что Z - аммиак, Y - сероводород, X - вода.

Из того факта, что вещества A, B, C реагируют с водородом можно утверждать, что это непредельные вещества. Взаимопревращения под воздействием аммиака, воды и сероводорода дают возможность утверждать о наличии в веществе A кислорода, в веществе B азота и серы в веществе C. Обычно, гидрирование не сопровождается уменьшением длины углеродного скелета из чего следует, что в веществе C имеется 4 атома углерода. Тот факт, что взаимопревращения происходят без участия углеродсодержащих веществ, позволяет утверждать о том, что вещества A и B также имеют по 4 атома углерода.

Продукт взаимодействия A и D содержит 4 атома углерода и один или несколько атомов кислорода и водород. Тогда, исходя из условий задачи:

$$\frac{n}{48+16x+n} = 0{,}1111,$$

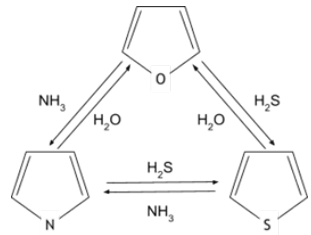
где x - количество атомов кислорода; n - число атомов водорода.

Выразим n:

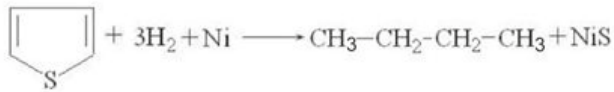
$$n = 6 + 2x$$

У органического вещества с 4-мя атомами углерода может быть до 10 атомов водорода. Исходя из того, что $n>6$ следует, что $x = 1$ или 2. Поэтому продуктом взаимодействия A и D может являться тетрагидрофуран, циклобутанол или бутандиол. Однако, реакции по представленной схеме возможны только если A - фуран, а его продукт гидрирования тетрагидрофуран, B - пиррол, C - тиофен. Это также подтверждается образованием бутана при взаимодействии с никелем Ренея.

A - фуран
B - пиррол
C - тиофен
X - вода
Y - сероводород
Z - аммиак
D - водород

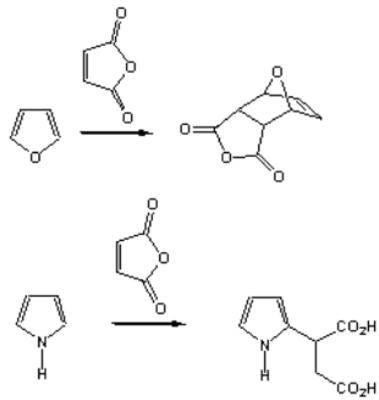


2)

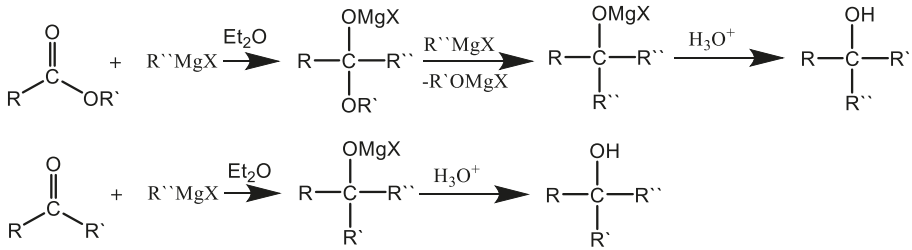


Эта реакция применяется для удаления серосодержащих соединений (в т.ч. следов тиофена) нефти, т.к. они являются каталитическими «ядами» и не дают возможность производить глубокую переработку нефти.

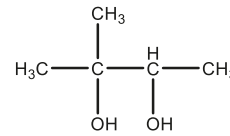
3) Фуран, как наименее ароматичный может выступать в роли диена в диеновом синтезе. Пиррол не вступает в реакции циклоприсоединения. Так, при его взаимодействии с малеиновым ангидридом образуется соединение, которое является продуктом присоединения пиррола как С-Н кислоты к активированной кратной связи. По отношению к пирролу это реакция электрофильного замещения по положению 2. Тиофен, будучи наиболее «ароматическим» из рассматриваемых гетероциклических соединений, в реакцию циклоприсоединения не вступает.



5. 1) Одна молекула реактива Гриньяра может присоединяться к карбонильной группе альдегида или кетона; две молекулы – к сложноэфирной группе (или к двум карбонильным группам), а четыре молекулы RMgX – к двум сложноэфирным группам (или к четырем карбонильным группам, или к двум карбонильным и одной сложноэфирной группе)



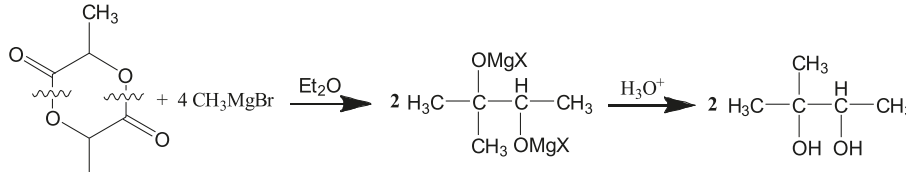
2) Так как **Д** получается реакцией гидроксилирования триметилэтилена, то очевидно **Д** – это 2-метилбутандиол–2,3



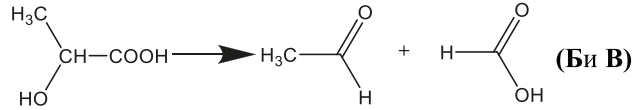
3) Соединение **Д** содержит пять атомов углерода. Тогда факт получения **Д** из **Г** может быть объяснен протеканием следующего процесса:

$$C_6H_8O_4 + 4\,CH_3MgBr \xrightarrow[2)\ H_3O^+]{1)\ Et_2O} 2C_5H_{12}O_2$$

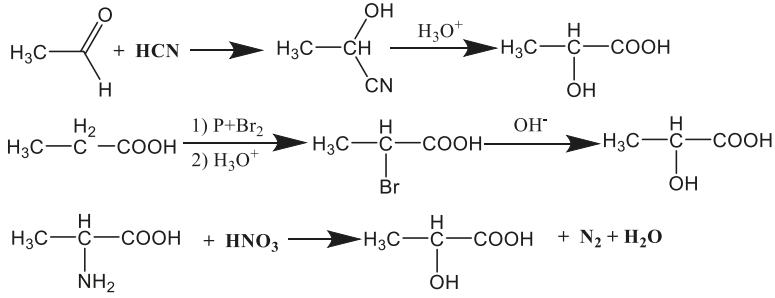
Распад продукта взаимодействия **Г** с CH_3MgBr на два симметричных фрагмента возможен только в случае наличия в симметричной структуре **Г** двух сложноэфирных группировок. Тогда **Г** может иметь циклическую структуру лактида (циклического сложного эфира) молочной кислоты:



4) Тогда **А** – молочная кислота $CH_3CH(OH)COOH$, которая при нагревании выше 100°C образует лактид, а при кипячении с разб. HCl распадается с образованием муравьиной кислоты и ацетальдегида (**Б** и **В**), оба соединения вступают в реакцию серебряного зеркала.

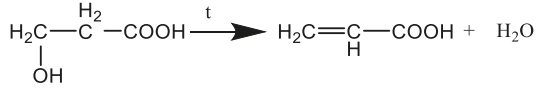


5) Способы получения соединения **А**:



6) Е – 3-гидроксипропановая кислота.

При нагревании претерпевает внутримолекулярную дегидратацию:



6. 1) $2MgO + 5C = Mg_2C_3 + 2CO$

А

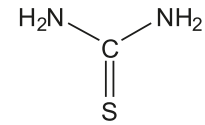
C_xMg_y

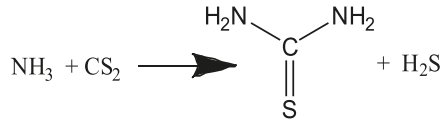
$$x : y = \frac{42{,}57}{12} : \frac{57{,}43}{24} = 3{,}5 : 2{,}4 = 1{,}5 : 1 = 3 : 2$$

Молекулярная формула «Д» $C_xN_yS_zH_e$

$$x : y : z : e = \frac{15{,}78}{12} : \frac{36{,}80}{14} : \frac{42{,}12}{32} : \frac{5{,}3}{1} = 1 : 2 : 1 : 4$$

CN_2SH_4

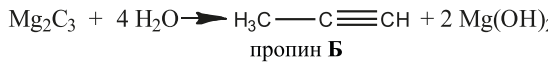




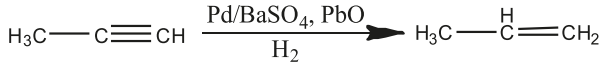
тиомочевина

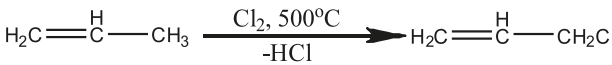
Д

2)

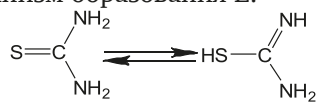


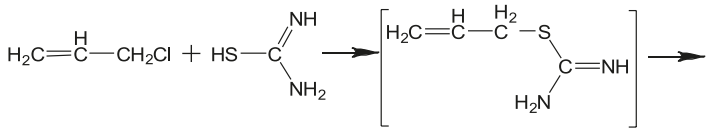
пропин **Б**

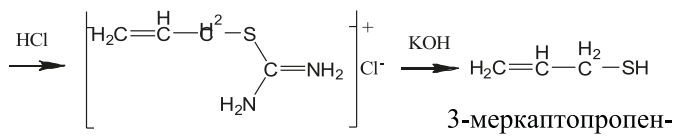




Механизм образования Е:



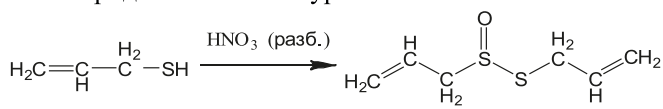




3-меркаптопропен-1

Е

хлоридS-аллилизотиоурония



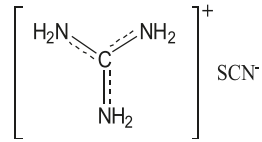
аллицин

4) Молекулярная формула соединения **3**: $C_{x'}N_{y'}S_{z'}H_{e'}$

$$x`:y`:z`:e` = \frac{20,33}{12}:\frac{47,42}{14}:\frac{27,13}{32}:\frac{5,12}{1} = 1,7:3,4:0,85:5,12 = 2:4:1:6$$

Молекулярная формула **3**: $C_2N_4SH_6$

5) Структурная формула $C_2N_4SH_6$

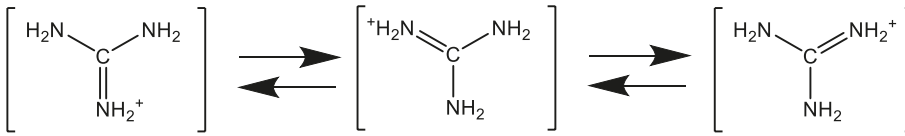


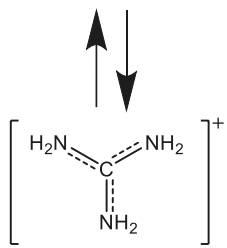
роданид гуанидина

3

Устойчивость карбокатиона гуанидина связана с высокой степенью делокализации положительного заряда.

Резонансные структуры карбокатиона:





Мезомерный ион

Младшая лига

1. 1) Иридий (др. греч. ἶρις — радуга) получил своё название благодаря разнообразной окраске своих солей. Иридий — металл, который не взаимодействует с кислотами и их смесями (например, с царской водкой) даже при повышенной температуре.

X - Иридий (Ir)

Y – Осмий (Os)

Z – Платина (Pt)

Реакция взаимодействия Pt с царской водкой

$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$

2) **A** - IrO2 - черно-синий
B - IrCl4 - коричневый
C - Ir(OH)4 - синий
D - Ir2(OH)6 - черный
E - IrF6 - желтый

Можно легко определить вещество **C**: По данным из таблицы следует, что M(**C**) = 260. При добавлении щелочи, скорее всего, вещество имеет гидроксильные группы, следовательно (260 - 192)/17 = 4. Формула **C** - $Ir(OH)_4$. Отсюда легко выводятся формулы веществ **A** и **B**. Аналогично можно определить, M(**D**)=486, обязательно учитывая то, что **D** по условию задачи является димером. Следовательно, формула вещества **D** - $Ir_2(OH)_6$

1) $Ir + O_2 = IrO_2$
2) $IrO_2 + 2Cl_2 = IrCl_4 + O_2$
3) $IrCl_4 + 4KOH = Ir(OH)_4\downarrow + 4KCl$
4) $2Ir(OH)_4 + C_2H_5OH = Ir_2(OH)_6\downarrow + CH_3COH + 2H_2O$
5) $Ir + F_2 = IrF_6$
6) $5IrF_6 + 15H_2O = 5IrO_2\downarrow + 30HF + O_2\uparrow + O_3\uparrow$

3) Иридий используется для изготовления перьев для ручек.

Особый интерес в качестве источника электроэнергии вызывает его нуклид– 192m2, имеющий период полураспада 241 год.

Так, из этого металла изготовляют лабораторные тигли для проведения опытов с фтором и его агрессивными соединениями.

Из иридия делают также мундштуки для выдувания тугоплавкого стекла.

Для измерения высоких температур (2000-2300°C) сконструирована термопара, электроды которой выполнены из иридия и его сплава с рутением или родием

2. 1) Найдём число атомов углерода в графеновом фрагменте размером 105×68 м. Для этого сначала рассчитаем число шестиугольников (краевыми эффектами пренебрежём). Длина связи C–C в графене равна 0.142 нм. Площадь одного шестиугольника:

$$S_{\text{шестиуг}} = \frac{3\sqrt{3}}{2}\cdot\left(0.142\cdot10^{-9}\right)^2 = 5.24\cdot10^{-20}\ \text{м}^2$$

количество шестиугольников равно площади графена, деленной на площадь шестиугольника:

$$\text{N (шестиуг.)} = \frac{\text{S (графена)}}{\text{S (шестиуг.)}} = \frac{105\cdot68}{5.24\cdot10^{-20}} = 1.36\cdot10^{23}\ \text{штук}$$

Каждый атом углерода принадлежит трём шестиугольникам, следовательно, на один шестиугольник приходится 6/3 = 2 атома углерода, значит общее число атомов C в графеновом квадрате равно:

$$N_C = 2N_{\text{шестиуг}} = 2{,}73\cdot10^{23}\ \text{штук}$$

Масса графена:

$$m = \frac{N_C}{N_A}\cdot M_C = \frac{2{,}73\cdot10^{23}}{6{,}02\cdot10^{23}}\times12 = 5{,}43\ \text{грамма}$$

2) Каждый атом углерода в графене соединен с тремя соседними атомами углерода и может присоединить еще один атом водорода, поэтому максимальное число атомов водорода, присоединенных к графену, равно:

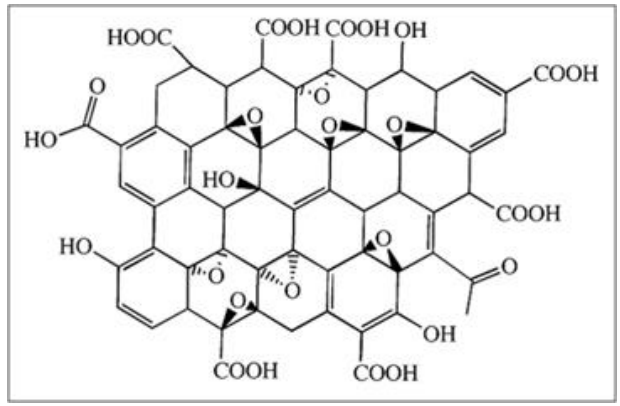
$$N_H = NC = 2{,}73 \cdot 10^{23} \text{ атомов}$$

Отсюда число молекул водорода: $N(H_2) = N_H = 1{,}37 \cdot 10^{23}$.

3) Так как поверхность графена гидрофобная, нанолисты графена будут лучше растворяться в неполярных растворителях, например, в бензоле. Вода является полярным растворителем, поэтому в ней графен растворяться не будет.

4) Как известно, молекула ДНК содержит азотистые основания, имеющие ароматическую структуру. В случае одноцепочечной молекулы ДНК данные основания являются пространственно доступными и способны адсорбироваться на поверхность графена благодаря нековалентным π-π взаимодействиям между ароматической структурой графена и бензольными фрагментами азотистых оснований. В случае двуцепочечной молекулы ДНК - данные основания «спрятаны» внутрь двойной спирали, что делает их пространственно недоступными и не способствует адсорбции двуцепочечной ДНК на поверхность графена.

5) Так как оксид графена - окисленная форма, то на поверхности оксида могут содержаться кислородсодержащие группы. Непосредственно на самой поверхности оксида возможно образование гидрокси- и эпоксигрупп, по краям нанолистов - также еще карбоксильных и карбонильных.



3. 1) $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$

$\Delta_r H = (-393{,}5 \cdot 6) + (-285{,}8 \cdot 6) - (-1260) = -2815{,}8$ кДж/моль

Энергия в виде фосфатных связей = (2815,8·41,16 %) / 100% = 1159 кДж/моль

Количество АТФ = 1159 / 30,5 = 38 моль.

Ответ: 38 молекул АТФ на одну молекулу глюкозы.

От количества этапов не зависит (закон Гесса).

2) Время бега = 1км / 11км/ч = 0,0909 ч

Расход энергии на 1 км=485ккал/ч · 0,0909ч=44,09 ккал=185,2 кДж

Из пункта 1 известно, что из 1 моля $C_6H_{12}O_6$ усваивается организмом 1159 кДж энергии. Получается, на 1 км бега требуется 185,2 кДж/1159 кДж/моль = 0,16 моль глюкозы.

$m(C_6H_{12}O_6)$ = 0,16моль · 180 г/моль = 28,8 г

Ответ: 28,8г

3) $CH_3CH(OH)COOH + 3O_2 = 3CO_2 + 3H_2O$

$\Delta_rH = 3\cdot\Delta_fH(CO_2) + 3\cdot\Delta_fH(H_2O) - \Delta_fH(CH_3CH(OH)COOH)$

$\Delta_fH(CH_3CH(OH)COOH) = 3\cdot\Delta_fH(CO_2) + 3\cdot\Delta_fH(H_2O) - \Delta_rH =$

$= (-393,5кДж/моль\cdot3) + (-285,8кДж/моль\cdot3) - (-1364кДж/моль) = -673,9кДж/моль$

$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CH(OH)COOH$

$\Delta_rH = 2\cdot\Delta_fH(CH_3CH(OH)COOH) - \Delta_fH(C_6H_{12}O_6) =$

$= (-673,9кДж/моль\cdot2) - (-1260кДж/моль) = -87,8кДж/моль$

Ответ: 87,8 кДж энергии.

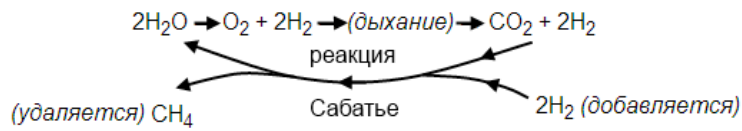
4. *См. решение задания 3 старшей лиги.*

5. 1) $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$(ж) (реакция Сабатье)

$2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$

$O_2 \rightarrow$ (дыхание) $\rightarrow CO_2$

Схема замкнутого цикла производства кислорода с использованием реакции Сабатье:



2 а) В 1 т. воды содержится:

1000 (кг)/18 (г/моль)=55,6 кмоль вещества. Из нее можно получить кислород в количестве:55,6/2=27,8 кмоль.

3-м космонавтам в сутки надо: 3(чел)·1 (моль/час)·24 (часа)=72 моль кислорода.

Тогда 27,8 кмоль кислорода им хватит на: 27,8·1000/72=~386 суток.

2 б) В соответствии со схемой получения кислорода, с применением реакции Сабатье, на 1 моль производимого кислорода в систему надо дополнительно вводить 2 моль H_2.

В 1 тонне водорода содержится: 1000(кг)/2(г/моль)=500 кмоль (H_2).

Тогда этого количества хватит для производства: 500/2=250 кмоль кислорода. Этого хватит 3-м космонавтам на: 250·1000/72=~3472 дня *(см. пункт 2а)*.

3) 1 космонавт потребляет в сутки 24 моль кислорода.

Для производства этого количества кислорода без использования реакции Сабатье требуется: 24·2=48 моль воды. Масса воды составляет: 48·18=864 г. Стоимость доставки этого количества воды на орбиту составит: 864·3000/1000=2592$.

Для производства этого количества кислорода с использованием реакции Сабатье требуется: 24·2=48 моль водорода. Масса водорода составляет: 48·2=96 г. Стоимость доставки этого количества водорода на орбиту составит: 96·3000/1000=288$.

Получаемая экономия составит: 2592-288=2304$ на 1 космонавта в сутки.

4) Для начала рассчитаем стандартную энтальпию реакции Сабатье:

а) По закону Гесса $\Delta H^0_{реакц.,298,15}=2\cdot\Delta H^0_{обр.,298,15}(H_2O(ж))+\Delta H^0_{обр.,298,15}(CH_4(г))-\Delta H^0_{обр.,298,15}(CO_2(г))=2\cdot(-286) - 75 + 394 = -253$ кДж

Тогда тепловые эффекты реакции Сабатье (с учетом коэффициентов) и реакции разложения воды (с учетом коэффициентов) составляют +253 кДж (на 1 моль метана) и -572 кДж (на 1 моль кислорода) соответственно.

б) Объединенное уравнение для двух реакций можно записать следующим образом: $CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + O_2$

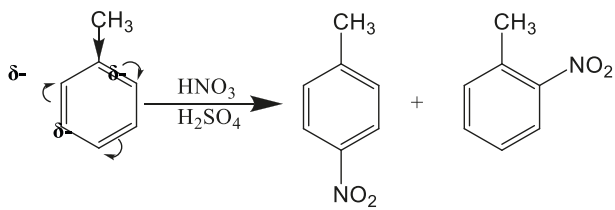
Тепловой эффект данной реакции равен: -319 кДж (на 1 моль кислорода)

Как ранее было посчитано, в день трем космонавтам необходимо 72 моль кислорода, тогда для его получения надо затратить: 72·319=22968 кДж энергии, или 22968 кВт·с.

Энергия, которую производит солнечный генератор станции за сутки (пять часов на Солнце) равна: 32,8 (кВт)· 5(часов)·3600(секунд в 1 часе) = 590400 кВт·с

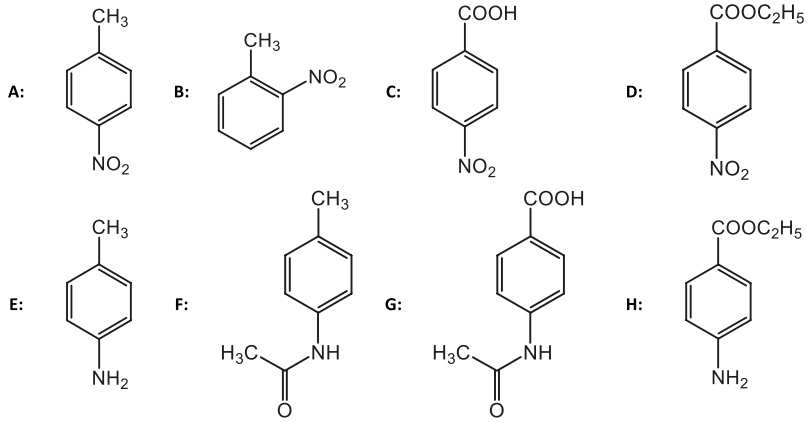
Тогда минимальный процент от мощности генераторов, которая должна тратиться на систему производства кислорода с применением реакции Сабатье: (22968 / 590400)·100% ≈ 3,9%

6. 1) При обработке толуола нитрующей смесью получается смесь орто- и пара- изомеров нитротолуола. Это происходит из-за того, что метильная группа обладает положительным индуктивным (+I) эффектом, и «сдвигает» электронную плотность кольца в орто- и пара- положения, что создает благоприятные условия для протекания реакции ароматического электрофильного замещения в данные положения.(в отличии от метаположения).



2) 2 дублета в ароматической областив спектре ЯМР ^{1}H соединения А говорит о наличии в двух эквивалентных наборов протонов в бензольном ядре (молекула должна быть симметрична). Такое может быть только в случае пара-изомера.

Поэтому, схема синтеза расшифровывается следующим образом:

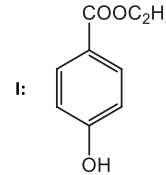


3) Суть ответа на данный вопрос заключается в том, что бензол не является молекулой с тремя двойными связями. В молекуле бензола существует сопряжение шести p-орбиталей от каждого атома углерода, что приводит к делокализации π-электронов по всей структуре кольца и обеспечивает повышение внутренней энергии молекулы. За счет этого эффекта сопряжения «двойная» связь в бензоле является намного более прочной и не подвергается гидрированию в мягких условиях, в отличие от двойной связи в алкенах.

4) Посчитаем соотношение атомов C, H и O в соединении I:

$$C:H:O = \frac{65.05}{12} + \frac{6.07}{1} + \frac{28.88}{16} = 5{,}42 : 6{,}07 : 1{,}81 \approx 3 : 3{,}35 : 1 \approx 9 : 10 : 3$$

Брутто формула данного соединения: $C_9H_{10}O_3$. Как видно, от молекулы анестезина ($C_9H_{11}NO_2$) соединение I отличается отсутствием атома азота, что говорит о замене амино-группы. Под формулу подходит структура этилового эфира п-гидроксибензойной кислоты:



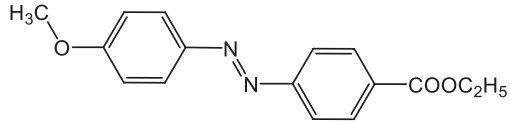
Теперь посчитаем соотношение атомов C, H и O в соединении К. Однако стоит учитывать, что сумма процентов массовых долей C, H и O не равна 100%. Это говорит, что в молекуле соединения К присутствуют дополнительные элементы. Из приведенного условия задачи понятно, что это может быть или натрий или азот. Наиболее вероятно, что это азот (исходя из структуры анестезина), тогда на его долю приходится 9.85%.

Исходя из этого предположения:

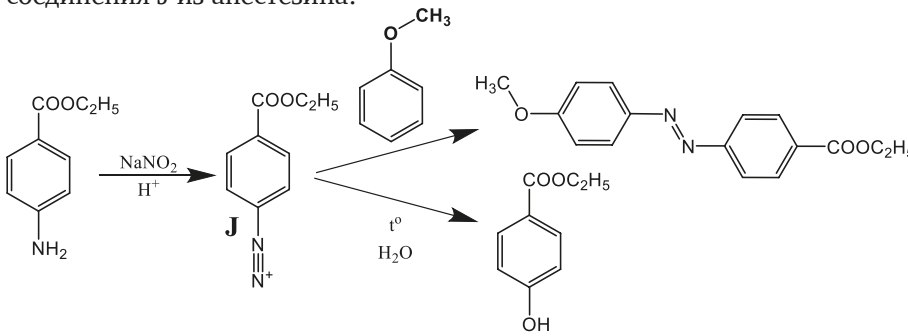
$$C:H:O:N = \frac{67.59}{12} + \frac{5.67}{1} + \frac{16.88}{16} + \frac{9.85}{14} = 5,63:5,67:1,06:0,703 \approx 8,0:8,0:1,5:1 \approx$$
$$\approx 16:16:3:2$$

Брутто формула данного соединения: $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Как видно, данная молекула содержит и фрагмент молекулы анестезина ($C_9H_{11}NO_2$) и фрагмент молекулы метоксибензола (C_7H_8O). Но в соединении К присутствует дополнительный атом азота, а также отсутствуют 3 атома водорода по сравнению с суммой атомов водорода исходных молекул. Это может свидететельствовать о наличии кратной связи внутри молекулы соединения К, что возможно между двумя атомами азота:

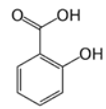
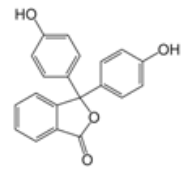
К:

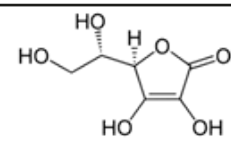
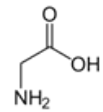
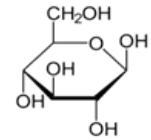
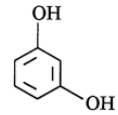


В основе получения соединений I и К лежит реакция получения диазосоединения J из анестезина:



Решения
Старшая лига

Вещество	Структурная формула
1) Салициловая кислота	**А)** 
2) Пурген (фенолфталеин)	**Б)** 

3) Аскорбиновая кислота	**В)** 
4) Глицин	**Г)** 
5) Глюкоза	**Д)** 
6) Резорцин	**Е)** 

Никотиновая кислота улучшает углеводный обмен, участвует в тканевом дыхании, оказывает сосудорасширяющее действие, участвует в белковом и углеводном обмене, активизирует сокоотделение в желудке, предупреждает кожное заболевание пеллагру (шершавая кожа).

Никотиновая кислота действует как необходимый кофермент в метаболизме белка, при синтезе генетического материала, жирных кислот и холестерина, при продуцировании энергии и необходима для нормального функционирования центральной нервной системы (мозга).

Биологическая роль аскорбиновой кислоты связана с участием в окислительно-восстановительных процессах клеточного дыхания. Влияет на различные функции организма: проницаемость капилляров, рост и развитие костной ткани, повышает иммунобиологическую сопротивляемость к неблагоприятным воздействиям, стимулирует продукцию гормонов надпочечников, способствует регенерации.

Определение состоит из двух частей: определение общего содержания кислот методом алкалиметрии и определение содержания аскорбиновой кислоты методом прямой йодиметрии.

1) Титрование раствором гидроксида натрия

Взять в колбу Эрленмейера аликвоту исследуемой смеси (Объем аликвоты определяется объемом выданной Вам пипетки Мора). Стандартный раствор NaOH перенести в бюретку, доведя уровень до нулевой отметки и удостоверившись, что в носике бюретки нет воздуха, и титровать им исследуемую смесь. В качестве индикатора использовать фенолфталеин. Оттитрованный раствор НЕ выливать и НЕ переносить в другую колбу, а сохранить для следующего титрования. Повторять до получения 3-х сходящихся результатов.

$$V(NaOH)\ C(NaOH) = V(\text{аликвота})\ C\ (\text{кислот})$$

$$C(\text{кислот}) = V(NaOH)\ C(NaOH)/\ V(\text{аликвота})$$

2) Йодиметрия аскорбиновой кислоты

Заполните бюретку стандартным раствором йода (точную концентрацию уточните у членов жюри). Оттитруйте каждый из оставшихся от алкалиметрического титрования растворов стандартным раствором йода следующим образом.

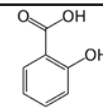
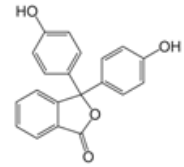
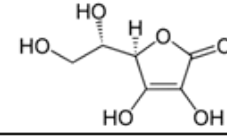
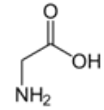
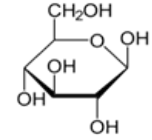
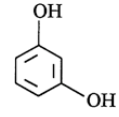
В одну из колб с раствором, оставшимся после алкалиметрического титрования, добавьте три-пять капель раствора крахмала и оттитруйте раствором йода до появления синей окраски. Проделайте эти же операции с остальными двумя растворами в колбах.

$C(I_2)\ V(I_2) = C(\text{аскорбиновой кислоты})\ V\ (\text{аскорбиновой кислоты})$

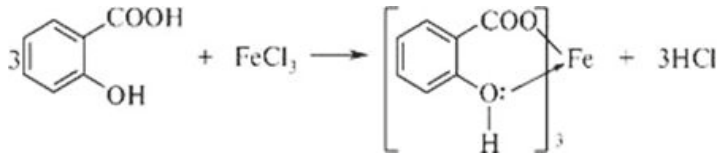
$C(\text{аскорбиновой кислоты}) = C(I_2)\ V(I_2)\ /\ V\ (\text{аскорбиновой кислоты})$

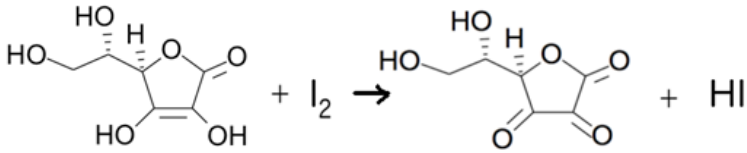
$C(\text{Никотиновой кислоты}) = C(\text{кислот}) - C(\text{аскорбиновой кислоты})$

Для качественного определения препаратов:

Вещество	***$CuSO_4$+NaOH***	***FeCl3***	***Структурная формула***
Салициловая кислота	-	Фиолетовый раствор	
Пурген (Фенолфталеин)	Малиновая окраска	-	
Аскорбиновая кислота	Оранжевая окраска	-	
Глицин	Синий раствор	-	
Глюкоза	Ярко-синий раствор со временем желтеющий	-	
6) Резорцин	-	Фиолетовая окраска, темнеющая со временем	

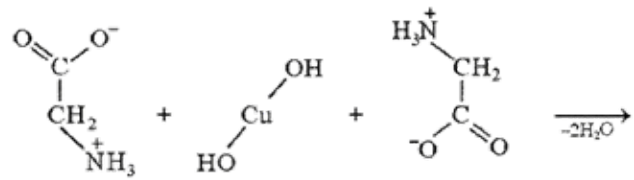
Реакция салициловой кислоты

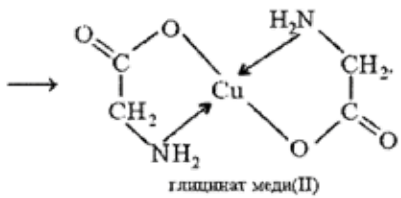




$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$

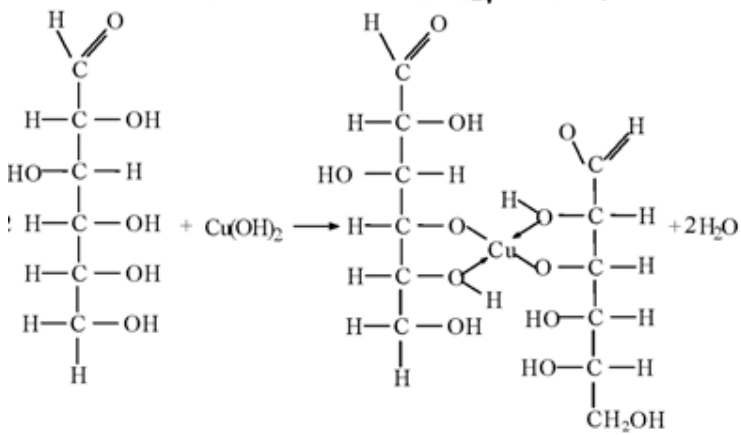
(голубой)

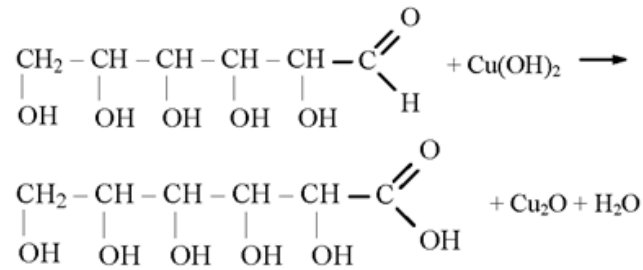


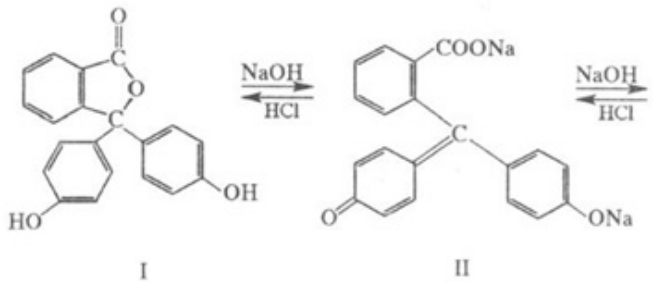


глицинат меди(II)

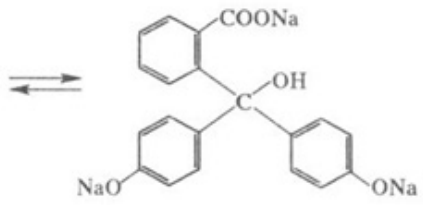
$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$




CH2 – CH – CH – CH – CH – C
OH OH OH OH OH
O
H
+ Cu(OH)2
CH2 – CH – CH – CH – CH – C
OH OH OH OH OH
O
OH
+ Cu2O + H2O


O
C
O
C
HO
OH
NaOH
HCl
COONa
C
O
ONa
NaOH
HCl

I II


COONa
OH
C
NaO
ONa

III

Туймаада-2015

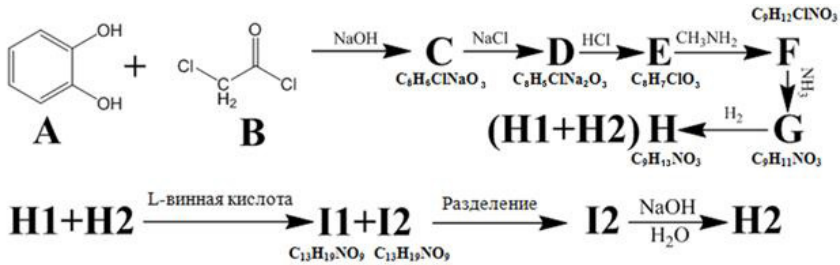
Задачи

Теоретический тур

Старшая лига

1. «Бей или беги». Соединение **H2** играет необычайно важную роль в биохимических процессах человеческого организма, в значительных количествах образуется в хромаффинной ткани, особенно в мозговом веществе надпочечников. Также препарат с данным соединением является неотъемлемой частью аптечки бригады экстренной скорой помощи.

В лаборатории соединение **H2** можно синтезировать из пирокатехина **A** и хлорангидрида 2-хлорэтановой кислоты **B** следующим образом:



Соединение **D** образуется из вещества **C** в результате перегруппировки Фриса. Соединение **D** является кетоном (и в то же время – дифенолятом) и имеет в ЯМР^{1}H спектре два дублета и один синглет в ароматической области.

Гидрирование соединения **G** происходит в мягких условиях. Соединение **H** имеет хиральный центр и образуется в виде эквивалентной смеси энантиомеров **H1** и **H2**, которые при обработке L-винной кислотой (2,3-дигидроксибутандиовой кислоты) образуют соответственно соединения **I1** и **I2**. Обработка соединения **I2** водным раствором щелочи приводит к образованию искомого соединения **H2** в чистом виде. Известно, что молекула соединения **H1** имеет S конфигурацию асимметрического центра (по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога).

Задания:

1. Нарисуйте структурные формулы соединений **C-G**.
2. Для соединений **H1** и **H2** нарисуйте проекции Фишера. Определите абсолютную конфигурацию (по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога) асимметрического центра в соединении **H2**.
3. Нарисуйте формулу L-винной кислоты, а также формулу ее энантиомера в проекции Фишера. Определите абсолютную конфигурацию (по

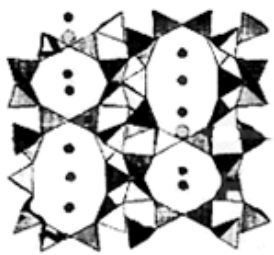
номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога) всех асимметрических центров в нарисованных Вами проекциях. Какой (какие) диастереомер(ы) существуют у L-винной кислоты? Нарисуйте его (их) формулу(ы) в проекции Фишера, определите абсолютную конфигурацию (по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога) всех асимметрических центров.

4. Как называется смесь веществ **H1** и **H2** с точки зрения изомерного состава? Объясните, почему вещества **H1** и **H2** практически нельзя (трудно) разделить без их перевода в соединения **I1, I2.** Нарисуйте формулы соединений **I1, I2**. Объясните, почему можно разделить соединения **I1, I2**.
5. Предложите хотя бы 1 способ разделения соединений **I1,I2**.
6. Назовите соединение **H2** (приведите тривиальное название). Напишите уравнение реакции превращения **I2** в **H2**. Объясните, чем вызвана потребность разделения смеси энантиомеров **H1** и **H2**.
7. Нарисуйте формулу аминокислоты, из которой синтезируется соединение **H2** в организме человека, приведите ее название.

2. Цеолиты – молекулярные сита. Цеолиты (греч. «зео» – вскипаю, «литос» – камень; названы по способности многих из этого класса минералов вспучиваться при прокаливании) – минералы из группы каркасных алюмосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов вулканическо-осадочного происхождения.

На территории Якутии крупное месторождение цеолитов, открытое в 1979 г., имеется в Кемпендяйском цеолитоносном проявлении (см. рис.), которое составляют, в основном, клиноптилолит, гейландит и промежуточные фазы.

Общим для всех минералов из группы цеолитов является наличие трехмерного алюмо-кремнекислородного каркаса, составленного из тетраэдров AlO_4 и SiO_4, сочлененных друг с другом через общие вершины. Они образуют регулярную систему полостей, сообщающихся между собой каналами, в которых находятся катионы (способны частично или полностью замещаться путем ионного обмена) и молекулы воды (может быть обратимо удалена при нагревании до определенной температуры без разрушения кристаллической структуры).



Также цеолиты способны обратимо поглощать, то есть, сорбировать различные молекулы без изменения кристаллической структуры. Объем пор в обезвоженном цеолите составляет до 50% объема каркаса цеолита. Диаметр входных отверстий (входные «окна») колеблется в интервале 0,3 до 1 нм и в зависимости от вида цеолита имеет строго определенные размеры. В связи с этим происходит так называемый молекулярно-ситовый отбор при сорбции молекул из газа в жидкости. Свойства цеолитов позволяют разделять молекулярные смеси даже в тех случаях, когда разница в размерах молекул составляет 10-20 пм.

Как правило, оценка удельной поверхности и распределения пор по размеру является первоочередной задачей перед тем, как сделать выводы о возможности применения рассматриваемого цеолита в той или иной отрасли. Результаты представляют в виде диаграммы распределения объема пор по радиусу, которая представляет собой функцию *V(r)*, где в общем случае *r* – радиус пор, а *V* – их объем. Краткий ход построения такой диаграммы описан ниже.

Результаты эксперимента по сорбции и десорбции жидкого азота на образце при температуре его кипения представляют собой ряд данных «величина адсорбции a_m – относительное давление p/p_s». Эффективный радиус опорожняемых пор при данном относительном давлении рассчитывают из уравнения Томпсона-Кельвина:

$$r_{эф.} = \frac{2\sigma V_m}{RT\ln\frac{p_s}{p}}, \quad (1)$$

где p/p_s – относительное давление насыщенного парасорбата; σ - поверхностное натяжение адсорбата; *Vm* – молярный объем жидкого адсорбата. Эффективные радиусы опорожняемых пор рассчитывают для различных относительных давлений.

Чтобы получить истинные радиусы пор, необходимо ввести поправку на толщину адсорбционной пленки:

$$r_{ист} = r_{эф} + h, \quad (2)$$

где rист, $r_{эф}$ – истинный и эффективный радиусы, соответственно; *h* – толщина адсорбционной пленки.

Толщину адсорбционной пленки можно рассчитать по уравнению Келси:

$$h = l \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{\ln\frac{p_s}{p}}}. \quad (3)$$

где *l* – толщина мономолекулярного слоя, которая в свою очередь вычисляется по уравнению:

$$l = \frac{a_m V_m}{S_{мол}}, \quad (4)$$

где a_m – сорбционная емкость слоя (см. экспериментальные данные), $S_{мол}$ – эффективная площадь молекулы.

Кроме радиусов опорожняемых пор необходимо рассчитать для тех же относительных давлений объемы опорожняемых пор. Эффективный объем пор, опорожняющихся при данном относительном давлении $V_{пор,\ эф.}$:

$$V_{пор,\ эф.} = a_m \cdot V_m, \quad (5)$$

В этот объем включается поправка на объем адсорбционной пленки, который согласно уравнению Дубинина будет равен:

$$V_{пор,\ ист.} = V_{пор,\ эф.}\left(\frac{r_{ист}}{r_{эф}}\right)^2. \quad (6)$$

Вычислив объем пор и соответствующие значения радиусов, строят дифференциальную кривую распределения, которая является в данном конкретном случае функцией *ΔV(r.)*.

При оценке распределения объема пор по их радиусам в образце некоторого минерала класса цеолитов были получены следующие экспериментальные данные, которые представлены в таблице.

$V_{п\ ист}$, см³/г	0	0	0,04	0,1	0,13	0,13	0,14	0,17	0,19	0,19	0,19
$r_{ист}$, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

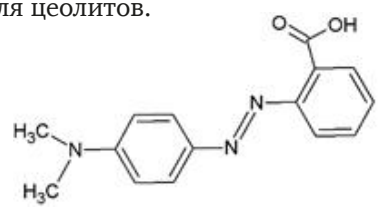
1. Дайте определение терминам: а) адсорбция; б) абсорбция; в) сорбент; в) сорбат (*синоним* «сорбтив»).

2. Опираясь на уравнения (1-6), выведите формулу для расчета $r_{ист}$ и $V_{ист}$. Постройте диаграмму распределения объема пор по их радиусам в координатах *ΔV(r)* по данным, приведенным в таблице.

3. Опираясь на результаты расчетов и диаграмму, укажите: а) число типов входных «окон» (пор) в образце исследуемого цеолита и численное значение их радиуса; б) общий объем пор в исследуемом диапазоне.

Как уже было указано ранее, в микропорах цеолитов, построенных из алюминатных и силикатных тетраэдров, располагаются катионы металлов. Они уравнивают отрицательный заряд алюмосиликатного каркаса. Позиция каждого конкретного катиона в каркасе предопределена его природой и типом цеолита.

Подобная структура цеолитов обусловливает наличие в них кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Существует множество методик определения концентрации кислотных центров в твердых телах, ряд которых можно применить и для цеолитов.



Метиловый красный (равновесная форма)

По одной из них навеску 4,0000 г предварительно обезвоженного цеолита суспендировали в безводном бензоле, добавили к суспензии каплю бензолового раствора индикатора метилового красного ($pK_{перехода}$ = 4 - 6), структура равновесной формы которого приведена на рис., и титровали очень медленно (2-3 дня) 0,001 моль/л раствором пиридина в бензоле. На титрование ушло 1,40 мл раствора.

4. Дайте определение терминам «кислота Льюиса», «кислота Бренстеда». Какие участки структуры цеолита будут являться: а) кислотными центрами Льюиса; б) кислотными центрами Бренстеда?

5. К какому методу относится описанная выше методика титрования?

6. По какому аналитическому сигналу судят о достижении точки эквивалентности в описанной методике? Объясните химизм процессов, на которые опирается методика.

7. Объясните необходимость использования обезвоженных реагентов и цеолита.

8. С помощью описанной методики можно оценить суммарную концентрацию льюисовских и бренстедовских кислотных центров, то есть, их количество вещества в единице массы образца. По экспериментальным данным рассчитайте суммарную концентрацию кислотных центров и укажите их минимальную константу кислотности.

9. Предложите модификацию описанной методики, позволяющую упростить для исследователя процесс титрования (учитывайте, что общую длительность эксперимента сократить еще никому до Вас не удалось).

Цеолиты широко применяют в промышленном катализе. Природные минералы чаще всего не подходят для использования в виду неоднородности по составу, а, следовательно, и по каталитическим свойствам. Для этого приготовляют цеолитоподобные материалы, подбирая условия, необходимые для образования катализатора с заданной и строго однородной структурой.

Молекулярно-ситовой эффект в катализе может быть наглядно представлен на примере реакции друг с другом кумола и бензола.

Взаимодействие специфически катализируется в зависимости от характеристики структурных параметров цеолитного катализатора. Например, катализ на цеолите «Pentasil» приводит к образованию только одного продукта $\mathbf{X_1}$, а катализ на цеолите «Mordenite»– к продуктам $\mathbf{X_2}$ и $\mathbf{X_3}$, причем $M(X_2) < M(X_3)$.

Известно, что один из продуктов катализа на мордените способен к превращению по схеме, указанной ниже:

Один из продуктов катализа на «Mordenite» $\xrightarrow{Br_2,\ h\nu}$ **A** $\xrightarrow{OH^-,\ H_2O}$ **B** $\xrightarrow{KMnO_4,\ H^+/H_2O}$ **C**

Вещество **C** содержит 68,85% углерода по массе.

10. Приведите структурные формулы веществ **A – C, $\mathbf{X_1}$ – $\mathbf{X_3}$** и назовите их.

11. Подобные различия в механизмах катализа обусловлены разницей в диаметрах пор у «Mordenite» и «Pentasil», которые доступны для входа одним интермедиатам, но не доступны другим.

Объясните, изобразив для этого структурные схемы органических интермедиатов, какой из минералов обладает бóльшим диаметром пор.

3. Химики нашли в старом шкафу три монеты. Монета **X** была серебристого цвета, **Y** – светло-оранжевая, а **Z** – черная. Монеты растворили в концентрированной HNO_3 при нагревании. В итоге были получены растворы с различными цветами: **X1** – светло-зеленый, **Y1** – голубой, **Z1** – бесцветный. Растворы разбавили и разделили на несколько частей.

К одной части добавили раствор NaOH и в результате получили три осадка: **X2** – светло-зеленый, **Y2** – голубой, **Z2** – коричневый, причем все осадки растворяются в концентрированном растворе NH_3. При этом получаются растворы: **X3** – фиолетовый, **Y3** – темно-синий, **Z3** – бесцветный.

К другой части добавили раствор Na_2S – выпали осадки черного цвета (**X4, Y4, Z4**).

Химики, сделав все эти опыты, догадались о возможном составе монет и для подтверждения проделали еще несколько опытов.

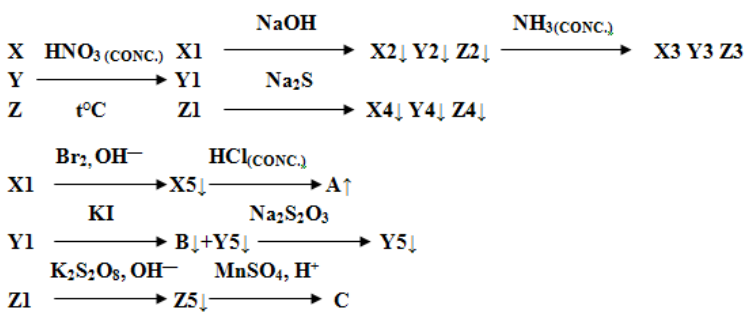
При взаимодействии **X1** с Br_2 в щелочной среде образуется черный осадок **X5**. При добавлении к этому осадку концентрированного раствора HCl выделяется желто-зеленый газ **A**.

При взаимодействии **Y1** с раствором иодида калия выпадает коричневый осадок **(B+Y5)**, при добавлении к которому избытка раствора $Na_2S_2O_3$ осадок становится белым **(Y5)**.

При взаимодействии **Z1** с $K_2S_2O_8$ в щелочной среде выпадает черный осадок **Z5**. При добавлении к этому осадку раствора $MnSO_4$ подкисленного серной кислотой раствор приобретает светло-розовую окраску **C**.

1. Определите неизвестные вещества: **X, Y, Z**;
Xi, Yi, Zi (где i=1,2,3,4,5);
A, B, C.

2. **(Xi, Yi, Zi, A, B, C)**. Напишите уравнения реакций по соответствующей схеме:



3. Объясните, почему монета **Z** черного цвета.

4. Предложите способ разделения смеси трех соединений **X4, Y4** и **Z4**. Напишите уравнения реакций.

4. Диагностика наследственных заболеваний.

Примечание:

Для решения задачи участникам раздают распечатки «код исходной ДНК» в формате А3 со структурами аллелей 1 и 2.

Комплементарность в генетике – соответствие нуклеотидов, обеспечивающее водородную связь аденина с тимином (A-T) и гуанина с цитозином (G-C) между спиралями ДНК.

Существует достаточно много наследственных заболеваний, вызванных точечными мутациями (заменой, вставкой или удалением) всего одной пары комплементарных нуклеотидов в ДНК например – ЗМ-синдром (рис.1.), который является широко распространенным заболеванием у Якутов (носителями мутации являются около 30 из 1000 человек).

Рис. 1. – участок ДНК без мутации (слева) и с мутацией (справа), вызывающей ЗМ-синдром у Якутов. А-аденин, Т- тимин, G-гуанин, С-цитозин (нуклеотиды).

Набор ДНК у каждого человека дублируется в двух аллелях (эквивалентных копиях всего генома). Существует 3 типа носительства мутации, вызывающей ЗМ-синдром у Якутов: дикий (человек здоров, мутация отсутствует в обоих аллелях); гетерозиготный (человек здоров, но является носителем мутации - мутация присутствует в одном из аллелей); мутантный (человек болен, мутация присутствует в обоих аллелях).

Очень важно проводить диагностику носительства частых наследственных заболеваний у населения, так как согласно Менделевским законам наследования, у родителей, являющихся носителями одной и той же мутации, с 25% вероятностью может родиться больной ребенок.

Метод ПЦР-ПДРФ (полимеразная цепная реакция с анализом полиморфизма длин рестрикционных фрагментов) в настоящее время широко применяется в лабораторной молекулярной диагностике мутаций, вызывающих наследственные заболевания у человека.

Суть метода заключается в следующем:

1 стадия. С использованием образца ДНК пациента проводится ПЦР, суть которой сводится к получению множества копий участка (ампликонов), содержащего в себе область, в которой может быть мутация (в результате ПЦР получаются копии с обеих аллелей одновременно). Ключевую роль в ПЦР играют праймеры – олигонуклеотиды, комплементарные участкам ДНК, которые ограничивают область «клонирования» (рис. 2). ПЦР состоит

из множества повторяющихся циклов. На первом этапе каждого цикла происходит денатурация ДНК (разрыв водородных связей между азотистыми основаниями с образованием двух спиралей ДНК), на втором этапе – отжиг праймеров, в ходе которого праймеры связываются посредством водородных связей с комплементарными участками ДНК и служат затравками для синтеза новых копий участка ДНК. Комплементарными являются связи Аденин-Тимин, Гуанин-Цитозин. На третьем этапе происходит элонгация (удлинение, достраивание) праймеров на матрице ДНК с помощью фермента Taq-полимеразы в направлении от 5`-конца праймера к 3` концу.

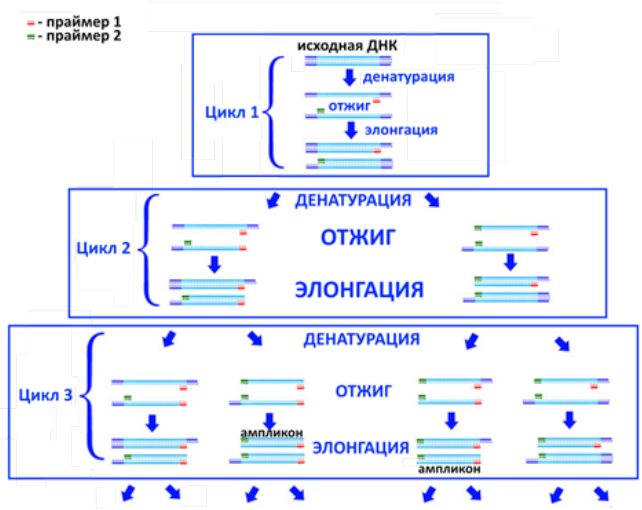


Рис. 2. – Принцип ПЦР. Зеленым и красным цветом выделены праймеры. На стадии отжига праймеры связываются с разными спиралями ДНК.

В результате ПЦР появляются миллиарды копий клонированного участка (ампликоны), с которыми можно спокойно работать дальше.

2 стадия. Ампликоны обрабатывают ферментом рестриктазой, которая «разрезает» их на части только тогда, когда находит в ампликонах определенные последовательности нуклеотидов (Пример работы рестриктазы приведен на рис.3).

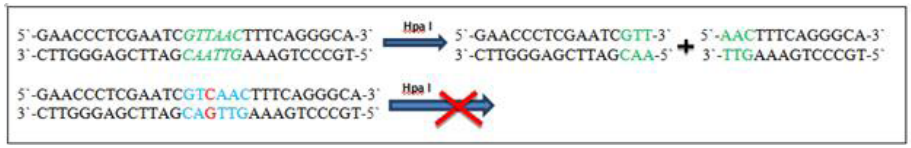


Рис. 3. – Принцип работы рестриктазы HpaI на примере двух ампликонов, отличающихся мутацией. Рестриктаза распознает фрагмент, выделенный курсивом и зеленым цветом.

На второй стадии рестриктаза берется в избытке и разрезает все распознаваемые фрагменты в продуктах ПЦР.

3 стадия. Полученные после рестрикции продукты анализируют с помощью метода гель-электрофореза: продукты помещают в лунки агарозного геля, к которому прикладывают постоянное напряжение. Так как молекулы ДНК заряжены отрицательно, они движутся от отрицательно заряженного электрода к положительно заряженному в геле. Молекулы ДНК различной длины будут двигаться с разной скоростью, что приведет к их разделению в геле и будет отражаться при сканировании геля на специальном оборудовании (рис.4).

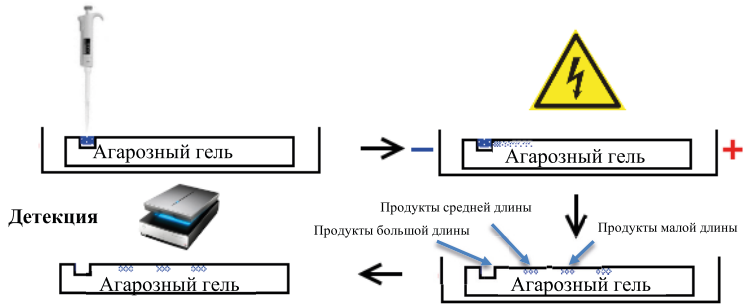


Рис. 4. – Принцип проведения гель-электрофореза молекул ДНК. Насыщенным синим цветом выделена смесь ДНК, подвергающаяся электрофорезу.

Применение специальных маркеров длины фрагментов ДНК позволяет установить примерную длину всех продуктов, получающихся после стадии рестрикции, что, в свою очередь, позволяет определить тип носительства мутации у пациента – донора ДНК.

Задание:

Вам известны участки ДНК обоих аллелей пациента, который направлен на ДНК-диагностику ЗМ-синдрома. Данные участки включают в себя область, в которой возможно нахождение мутации. Вам известны структуры праймеров для проведения ПЦР (праймеры А и В). Также Вам известен участок, узнаваемый рестриктазойHinfI, используемой при проведении ДНК-диагностики ЗМ-синдрома.

Праймер А	5`-AGCAAAAGGATATACCAGGAG-3`
Праймер В	5`-TCCGTCTCTTCTCCAAGTTC-3`
Участок ДНК, узнаваемый и «разрезаемый» рестриктазой HinfI (N,M- любая пара комплементарных нуклеотидов в ДНК)	5`-GANTC-3` 3`-CTMAG-5` Место разрезания

Структура участка ДНК пациента (Аллель 1) Спираль 1 и спираль 2 комплементарны друг другу	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGT CTCTTCTCCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTACGTCTGAGGTGGGATGAGCCGC ACAATGTCCCATCTCGACCTGGGTTCCTTGC TG CCATCTCGAATCTTGAGGACCCCTGAAATAAATG CTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCCAC GAGGA GCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTCTG GCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTG CTCGTGAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3` Спираль 2 3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCAG AGAAGAGGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GT CGAACGTCCATGCAGACTCCACCCTACTCGGCG TGTTACAGGGTAGAGCTGGACCCAAGGA ACGAC GGTAGAGCTTAGAACTCCTGGGGACTTTATTTAC GACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCT CGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGAGA CCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAA CGAGCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`
Структура участка ДНК пациента (Аллель 2) Спираль 1 и спираль 2 комплементарны друг другу	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCG TCTCTTCTCCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCT CA GCTTGCAGGTACGTCTGAGGTGGGATGAG CCGCACAATGTCCCATCTCGACCTGGGTTCCTT GC TGCCATCTCG**A**AATCTTGAGGACCCCTGAA ATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCC AC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAG GCCCCTCTGGCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCTCGTGAAGGTCCAGGGGGCCTC TTGAA-3` Спираль 2 3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCA GAGAAGAGGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCATGCAGACTCCACCCTACTCGG CGTGTTACAGGGTAGAGCTGGACCCAAGGA AC GACGGTAGAGC**T**TTAGAACTCCTGGGGACTTTA TTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GT GCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCG GGGAGACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATA TAGGAAAACGAGCACTTCCAGGTCCCCCGGAG AACTT-5`

Вопросы:

1. Используя полученные данные определите тип носительства мутации, вызывающей 3М-синдром у пациента. Сделайте вывод о здоровье пациента. Свой ответ аргументируйте, сделав нужные Вам обозначения на выданных распечатках кода ДНК.

2. Используя раздаточный материал (распечатки кода ДНК обеих аллелей) покажите, где должны связываться с ДНК праймеры в ходе ПЦР (изобразите праймеры, комплементарно связанные с участками ДНК обеих аллелей), определите длину «клонируемого» участка (число нуклеотидов в цепи).
3. В напечатанных участках ДНК обеих аллелей укажите место (места) внутри будущих ампликонов, которое(ые) будет(ут) узнаваться рестриктазой HinfI, и по которому(ым) будет происходить «разрезание» молекул ДНК.
4. Определите длины фрагментов ДНК (число нуклеотидов в цепи), которые будут детектироваться в агарозном геле после проведения рестрикции (вопрос 3). Укажите, сколько всего фрагментов ДНК и какой длины будет зарегистрировано. Ответ обоснуйте.
5. Укажите, сколько всего фрагментов ДНК и какой длины будет зарегистрировано при проведении гель-электрофореза, если искомый пациент имел бы другие типы носительства мутации, вызывающей ЗМ-синдром (для каждого типа носительства в отдельности). Ответ обоснуйте.
6. При «клонировании» молекул ДНК в процессе ПЦР участвуют праймеры, а также дезоксирибонуклеозидтрифосфаты (дНТФ) – «строительные блоки», содержащие в себе азотистые основания (A, T, G, C), из которых строятся копии участка ДНК (ампликоны). Стандартная ПЦР смесь содержит в себе 40 наномоль эквимолярной смеси всех дНТФ, а также 20 наномоль праймеров (длиной по 20 нуклеотидов). Рассчитайте, какое максимальное количество ампликонов длиной 300 пар оснований теоретически способно образоваться в данной ПЦР.
7. Рассчитайте, сколько молекул исходной ДНК берут для ПЦР, если известно, что средняя длина исходной молекулы ДНК составляет 3 млрд. пар нуклеотидов, средняя масса нуклеотида – 345 г/моль, а для ПЦР берут 2нг исходной ДНК.

5. Гиббс и оксид азота.

Примечание:

Расчеты с использованием энергетических величин необходимо вести в калориях. 1 калория = 4,184 Джоуля.

Оксид азота (II) является одним из немногих известных газотрансмиттеров и, кроме того, является также химически высокореактивным свободным радикалом, способным выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя. Оксид азота (II) является ключевым вторичным посредником в организмах позвоночных и играет важную роль во множестве биологических процессов. Тем не менее NO – это потенциально токсичная молекула. Токсичность, вызванная вдыханием NO, может быть обусловлена либо самим NO, либо его высокореакционными метаболитами, в частности, диоксидом азота (NO_2). NO_2 в несколько раз токсичнее,

чем NO, поэтому точная и подробная информация о механизме формирования NO_2 из NO имеет решающее значение для разработки методик терапевтического использования NO.

Обычно реакцию окисления NO в NO_2 изображают следующим образом:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

На сегодняшний день существует 3 возможных механизма образования NO_2 из NO и O_2. Один из них предусматривает образование димера оксида азота (II) на первой стадии (1) и его дальнейшее окисление на второй стадии (2):

$$NO + NO \rightleftharpoons (NO)_2 \quad (1)$$

$$(NO)_2 + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \quad (2)$$

Для реакции (1) известно, что $\Delta H^0_{298} = -2.62$ ккал/моль и $K_{298} = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$ атм$^{-1}$.

Вопросы:

1. Найдите зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры.
2. Проанализируйте полученную зависимость К от Т. Что Вы можете сказать о величине константы равновесия реакции (1) и о знаке логарифма этой константы? Что вы можете сказать об энергии активации данной реакции? В чем заключается механизм данной реакции с энергетической точки зрения?
3. Вычислите ΔS^0_{298} в кал/(моль·К)
   Вычислите процент димеризованного NO при 298К.

Младшая лига

1. «Бронехимия». 70 лет назад была одержана великая Победа СССР над фашистской Германией, где одну из ключевых ролей сыграли танки.

Т-34-85 —советский средний танк периода Великой Отечественной Войны. Последняя и самая совершенная модификация танка Т-34 являлась самой удачной машиной своего класса. Эта машина принимала участие в тяжелейших боях за освобождение Европы и штурме Берлина.

На первых серийных машинах устанавливалась 85-мм пушка Д-5Т, которую впоследствии заменили пушкой ЗИС-С-53 того же калибра. Одним из основных снарядов орудия был бронебойный тупоголовый с баллистическим наконечником, трассирующийБР-365, который весил 9,20 кг. Масса порохового боевого заряда составляла около 2,85 кг.

1) Горение пороха протекает по приближенному уравнению:

$$2KNO_{3(тв)} + 3C_{(тв)} + S_{(тв)} = K_2S_{(тв)} + 3CO_{2(г)} + N_{2(г)} \neg\neg + \Delta_r H^0$$

Рассчитайте тепловой эффект данной реакции, если известны следующие термохимические данные:

$$C(к) + O_2(г) = CO_2(г)\ \Delta H_1 = -393{,}51\ кДж/моль$$

$$2NO(г) + O_2(г) = 2NO_2(г),\ \Delta H_2 = -114{,}2\ кДж/моль;$$

$$4NO_2(г) + O_2(г) = 2N_2O_5(г),\ \Delta H_3 = -110{,}2\ кДж/моль;$$

$$N_2(г) + O_2(г) = 2NO(г),\ \Delta H_4 = 182{,}6\ кДж/моль;$$

$$H_2(г) + 1/2O_2(г) = H_2O(ж),\ \Delta H_5 = -285{,}83\ кДж/моль;$$

$N_2O_5(г)+H_2O(ж)=2HNO_3(ж)$, $\Delta H_6 = -75{,}67$ кДж/моль;

$K_2S(к)+4HNO_3(ж)=2KNO_3(к)+2NO_2(г)+S(к)+2H_2O(ж)$, $\Delta H_7=-364{,}6$ кДж/моль.

2) При горении порохового боевого заряда в стволе орудия 50% теплоты реакции превращается в кинетическую энергию. Зная массу БР-365 и массу боевого заряда, определите начальную скорость полета снаряда. (Допустить, что все составляющие пороха в заряде находятся в эквивалентном количестве).

3) Для расчета бронепробиваемости снарядов используется формула Якоба де Марра:

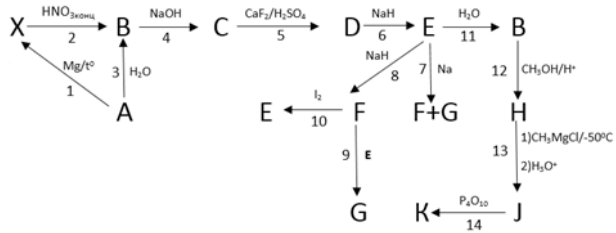
$$b = \left(\frac{V}{K}\right)^{1,43} \cdot \frac{q^{0,71}}{d^{1,07}} \cdot (cosA)^{1,4},$$

где b – приведенная толщина брони, дм; V– скорость встречи снаряда с броней, м/с; K–коэффициент стойкости брони; q–масса снаряда, кг; d–калибр снаряда, дм; A–угол в градусах между продольной осью снаряда и нормалью к броне в момент встречи.

Танк Т-34-85 встретился с немецким танком «Тигр» на поле боя. Сможет ли пробить советская машина броню танка «Тигр», если коэффициент стойкости брони немецкого танка равен 2200, скорость снаряда БР-365 при встрече с броней упала на 5%, а угол между продольной осью снаряда и нормалью к броне в момент встречи оказался равным 30°. Приведенная броня танка «Тигр» равна 100 мм.

2. *См. задание 2 старшей лиги.*

3. Элемент **X** обладает рядом интересных свойств. Впервые в виде простого вещества выделен в начале 19 века, но в достаточно чистом виде (95-98% чистоты) только в 1892 году реакцией восстановления соединения **A** магнием при высокой температуре, проведенной Анри Муассаном (Нобелевская премия 1906 г.). Однако, кристаллогидрат соли **C** был известен с древнейших времен и использовался при изготовлении стекол.



Некоторые свойства элемента **X** и его соединений представлены в схеме:

Массовая доля элемента **X** в % в соединениях **A-H, J, K** представлена в таблице (при расчете используйте атомные массы, округленные до целых чисел).

A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
31,43	17,74	21,78	16,18	78,57	28,95	51,56	10,58	18,33	26,19

Известно, что:

- соединение **A** является бинарным;
- соединения **F** и **G** образуются в мольном соотношении 1:1 и имеют одинаковый элементный состав;
- в соединении **J** только одна CH_3- группа;
- соединение **K** имеет циклическое строение.

Вопросы:

1. Определите элемент **X** и соединения **A-H, J, K**;
2. Приведите название кристаллогидрата соли **C**;
3. Напишите уравнения указанных реакций.

4. *См. задание 4 старшей лиги.*

5. Раствором соляной кислоты обработали смесь двух металлов **A** и **B**. Металл **A** растворился с образованием светло-зеленого раствора соли **C** (реакция 1). Металл **B** отделили фильтрованием. В водном растворе соль **C** неустойчива, окисляется кислородом воздуха с образованием желто-коричневого раствора основной соли **D** (реакция 2).

При добавлении щелочи в раствор соли **C** образуется вначале белый осадок вещества **E** (реакция 3), который быстро темнеет, становясь грязно-зелёным, а потом становится бурым (вещество **F**, реакция 4). При прокаливании осадка **F** образуется красно-коричневый порошок **G** (реакция 5), массовая доля элемента-металла **A** в котором 70%. Вещество **F** в концентрированном растворе гидроксида калия под действием брома образует красно-фиолетовый раствор соли **H** (реакция 6). Соль **H** является сильным окислителем и с концентрированной соляной кислотой образует раствор основной соли **D** и выделяется желто-зеленый газ (реакция 7).

При обработке металла **B** горячей концентрированной серной кислотой образуется раствор соли **I** и выделяется бесцветный газ с резким запахом (реакция 8). Если к голубому раствору соли **I** добавить раствор йодида калия, образуется осадок **J** и содержимое пробирки окрашивается в желтый или коричневый цвет (окраска вещества **K**, реакция 9), маскирующий цвет выпавшего осадка. Если к полученной смеси добавить раствор тиосульфата натрия, маскирующая желтая или коричневая окраска исчезает (реакция 10), раствор становится бесцветным и цвет осадка **J** оказывается белым. Массовая доля элемента-металла **B** в соединении **J** – 33,5%

Задание:

1. Определите вещества **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K**.
2. Составьте уравнения реакций 1-10.

Экспериментальный тур
Задания

Старшая лига

Реактивы

Задача 1

Реактив	*Форма, количество*
Неизвестные растворы с этикетками	7 шт
Дистиллированная вода	

Задача 2

Реактив	*Форма, количество*
Реактив Несслера	водный раствор, 5-10 мл
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_{6\neg}$ (Rochelle salt)	50% раствор, 5-10 мл
Раствор $NH^{\neg}{}_4{}^+$	$C(NH_4^+)$ = 0,0100 г/л; 50 мл
Раствор X	50 мл
Дистиллированная вода	

Оборудование

Задача 1

Наименование	*Количество*
Пробирки	3-5
Штатив для пробирок	1
Пробиркодержатель	1

Задача 2

Наименование	*Количество*
Мерный цилиндр с делениями на 50 мл	2
Стеклянная палочка	2
Химический стакан	1
Воронка	1

1. Сами читайте по-японски. Однажды давным-давно тогда еще юному химику N-ову друг из Японии отправил посылку с «Набором юного химика». Получив вожделенный подарок и вскрыв цветастую упаковку, N-ов обнаружил в ней семь баночек с жидкостью («Очевидно, это растворы

каких-то веществ», - подумал юный химик), а также фиксаналы, бюретка, стаканы, колбы, пипетки и прочее лабораторное добро.

Но вот беда! Все надписи на баночках с реактивами были подписаны с помощью иероглифов, а значения не продублированы на латыни. Не помогла разобраться и инструкция, также написанная по-японски.

Тогда наличие большой энциклопедии, логика и глубокие знания по аналитической химии помогли юному химику успешно разобраться, что где находится. Сегодня и Вам предлагается проверить, смогли бы Вы справиться с такой проблемой на месте N-ова? Перед Вами на рабочем столе находится семь пробирок с растворами из того самого набора, подписанные этикетками на японском языке.

Ниже выдержка статьи из энциклопедии, которой воспользовался юный химик:

«… слова иностранного происхождения (например, название элемента, части слова, соответствующие химическим названиям в русском языке тио-, над- и пр.) пишутся катаканой, для которой характерны короткие линии и острые углы… Слова исконно японские (или японизированные сравнительно давно, как например, кислота, гидроксид, вода и прочее) пишутся кандзи».

Задание

С помощью только этих растворов и неограниченного числа пробирок (если Вы использовали все доступные Вам пробирки, помойте их и используйте снова) укажите качественный состав этих растворов.

Подсказка: в каждом растворе содержится одно неорганическое вещество.

2. Определение аммония методом визуальной колориметрии. Аммиак и аммоний являются показателем свежего загрязнения воды органическими веществами. Предельная допустимая концентрация аммония по санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам, предъявляемым к питьевой воде в России, составляет 2,0 мг/л. Его обнаружение в воде в большем, чем это, количестве часто свидетельствует о ее санитарном неблагополучии.

Для количественного определения аммиака и солей аммония пригоден колориметрический метод анализа с использованием спектрофотометра. В некотором интервале концентраций NH_4^+ успешно может быть применена методика визуальной колориметрии, описание которой приведено ниже.

В мерный цилиндр наливают 40 мл исследуемого раствора и 1 мл раствора сегнетовой соли (для предупреждения осаждения гидроксидом калия, содержащимся в реактиве Несслера, ионов кальция и магния). В другой такой же цилиндр наливают 40 мл стандартного раствора хлористого аммония и добавляют 1 мл раствора сегнетовой соли.

В оба цилиндра прибавляют по 1 мл реактива Несслера и через 10 мин сравнивают интенсивность окрашивания жидкостей в обоих цилиндрах при взгляде через весь столб жидкости на фоне белой бумаги. Одинаковой интенсивности окрасок обоих растворов добиваются путем отливания жидкости, окрашенной более интенсивно, в мерный цилиндр.

Теоретические задания:

1. Укажите основные источники загрязнения природных вод аммиаком.
2. Напишите уравнение реакции получения реактива Несслера из йодида калия и йодида ртути (HgI_2). Назовите продукт по IUPAC.
3. Напишите уравнение реакции реактива Несслера с хлоридом аммония. Назовите продукт реакции.
4. На каком законе основывается метод колориметрии? Приведите его математическое выражение, указав обозначение всех величин в ней.

Практическое задание:

С помощью описанной методики установите концентрацию аммония в исследуемом растворе. Ход всех расчетов фиксируйте в тетради.

Младшая лига

Реактивы

Задача 1

Реактив	***Форма, количество***
Исследуемый раствор 1	Раствор, около 10 мл
Соляная кислота HCl	1 М раствор, 10 мл
Уксусная кислота CH_3COOH	конц. раствор, 10 мл
Гидроксид натрия NaOH	10%-ный раствор, 10 мл
Карбонат натрия Na_2CO_3	10%-ный раствор, 10 мл
Гексанитрокобальтат (III) натрия $Na_3[Co(NO_2)_6]$	5 мл
Сульфид натрия Na_2S	10%-ный раствор, 5 мл
Карбонат калия K_2CO_3	10%-ный раствор, 10 мл
Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$	10%-ный раствор, 5 мл
Гексагидроксостибат калия $K[Sb(OH)_6]$	5 мл
Аммиак NH_3	25%-ный раствор, общий
Хлорид аммония NH_4Cl	10%-ный раствор, 5 мл

Оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$	10%-ный раствор, 5 мл
Роданид аммония NH_4SCN	10%-ный раствор, 5 мл
Индикаторная бумага	
Вода дистиллированная	

Задача 2

Реактив	Форма, количество
Исследуемый раствор 2	30 мл
Стандартный раствор Fe^{3+} (0,018 г Fe^{3+} в 1 л раствора)	50 мл
Роданид калия KSCN	4 моль/л, 10-15 мл
Серная кислота H_2SO_4	4 моль/л, 5-10 мл
Изоамиловый спирт	20 мл
Вода дистиллированная	

Оборудование

Задача 1

Наименование	***Количество***
Пробирки	3
Штатив для пробирок	1
Держатель для пробирок	1
Пипетка глазная	1
Палочка стеклянная	1
Пробирка мерная	2
Спиртовка	1
Центрифуга	1-2 в лаборатории

Задача 2

Наименование	Количество
Мерная колба на 100 мл с пробкой	2

Мерная пипетка с делениями вместимостью 5-10 мл	1
Пипетка Мора на 10 мл	1
Бюретка вместимостью 25 мл	1
Штатив для бюретки	1

1. Качественное определение катионов. Для определения катионного состава силикатов и алюмосиликатов, плохо растворимых или вовсе нерастворимых в большинстве неорганических кислот, используют метод разложения фтороводородной кислотой (т.н. «вскрытие плавиком»). Для этого навеску исследуемого минерала смешивают с избытком 40% кислоты и нагревают до его полного растворения.

К полученному концентрату добавляют избыток насыщенного раствора борной кислоты и продолжают нагревание до полного упаривания жидкости, затем прибавляют концентрированный раствор соляной кислоты и оставляют смесь до полного растворения остатка. Полученный раствор (т.н. «кислотная вытяжка») затем используют для качественного и количественного анализов.

Исследуемый раствор 1 был получен из кремнесодержащего образца описанным выше способом. Известно, что он может содержать любые пять катионов из следующего списка: K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}.

Концентрация катионов в нем была доведена до 5 – 10% путем упаривания.

Задания:

1. Напишите уравнения реакций, протекающих при вскрытии описанным выше способом калиевого полевого шпата (упрощенная формула $K[AlSi_3O_8]$);
2. Посуда из каких материалов может использоваться при «вскрытии плавиком»? Укажите хотя бы два материала различной природы.
3. Располагая имеющимися реактивами и оборудованием, определите катионный состав «кислотной вытяжки» (исследуемый раствор 1).
4. Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение катионов.
5. Приведите возможные формулы образца, «кислотную вытяжку» которых Вы исследовали, укажите их происхождение и сферы применения.

2. Определение железа (III) методом визуального колориметрического титрования. Для определения железа во вскрытой породе существует ряд колориметрических методов. Один из простых основан на способности железа (III) образовывать с роданид-ионом, в зависимости от его концен-

трации, ряд комплексных соединений различного состава, отличающихся сравнительной малой устойчивостью. При колориметрическом определении железа всегда нужно добавлять большой избыток роданида и соблюдать равную его концентрацию в испытуемом и эталонном растворах.

Соединения роданида железа (III) экстрагируются неводными растворителями, что значительно повышает чувствительность реакции и расширяет возможность ее применения для определения в окрашенных растворах сопутствующих солей.

Для оценочного определения железа может быть использован метод колориметрического титрования, ход определения по которому описан ниже.

10 мл исследуемого раствора 2 переносят в мерную колбу на 100 мл, приливают туда 5 мл раствора роданида калия, 0,5 мл серной кислоты и 10 мл изоамилового спирта, затем доводят дистиллированной водой объем раствора до метки, закрывают пробкой и интенсивно взбалтывают. Параллельно готовят раствор для стандарта. Для этого во вторую мерную колбу на 100 мл вносят 5 мл раствора роданида калия, 0,5 мл серной кислоты и 10 мл изоамилового спирта, доводят до метки дистиллированной водой.

Затем приступают к титрованию: из бюретки в раствор для стандарта прибавляют по каплям раствор железа (III) с известной концентрацией. Регулярно взбалтывают раствор для стандарта, заткнув предварительно колбу пробкой, и сравнивают окраски спиртовых слоев. Титрование заканчивают, когда после очередного взбалтывания окраски спиртовых слоев уравняются.

Зная израсходованный при титровании объем и концентрацию стандартного раствора железа (III), находят содержание железа в испытуемом растворе.

Теоретические задания:

1. Напишите уравнение реакции образования комплексов железа (III) с роданид ионом, в котором ион комплексообразователь имеет максимально возможное насыщение роданид ионом; назовите комплекс.
2. С какой целью при определении железа (III) описанным выше способом следует добавлять избыток роданида?
3. Для чего необходимо соблюдать равную концентрацию роданида в испытуемом и эталонном растворах?

Практическое задание:

С помощью описанной методики установите концентрацию железа (III) в исследуемом растворе 2.

Решения

Старшая лига

1. О наличии перманганата калия можно догадаться по окраске раствора.

Уравнения возможных реакций:

$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2KOH + 2H_2O + 3O_2 + 2MnO_2$

$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$

$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = S + SO_2 + H_2O + Na_2SO_4$

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O + K_2SO_4$

$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2NaOH = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

$Na_2S_2O_3$	チオ硫酸ナトリウム chio ryuusan natoriumu
$KMnO_4$	過マンガン酸カリウム Kaman'gansan kariumu
KI	ヨウ化カリウム yo:ka kariumu
H_2O_2	過酸化水素 kasankasuiso
K_2SO_3	亜硫酸カリウム aryuusan kariumu
H_2SO_4	硫酸 ryu:san
NaOH	水酸化ナトリウム suisanka natoriumu

2. 1. Поверхностные и подземные стоки; атмосферные осадки; сточные воды промышленных предприятий; отходы животноводческих ферм; скопления навоза, азотных удобрений; образуется в процессе отмирания водных организмов в осенне-зимний период.

2. $2KI + HgI_2 = K_2[HgI_4]$ – тетраиодомеркурат (II) калия

3. $4NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH = (Hg_2N)I + 4KCl + 4KI + 3NH_4I + 4H_2O$ Возможны другие адекватные варианты продуктов (степени окисления не меняются) и коэффициентов с обязательным сохранением в продуктах **иодида меркуроаммония**.

4. Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$I = I_0 \cdot 10^{-klc}$

I – интенсивность прошедшего потока; I_0 – интенсивность падающего потока; k – коэффициент поглощения при заданной длине волны; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация поглощающего вещества.

Младшая лига

1. 1. $K_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2 + 32HF = 2KF + 2AlF_3 + 6SiF_4 + 16H_2O$
$H_3BO_3 + 3HF = BF_3 + 3H_2O$ (кипячение)

2. Посуда а) из платины (или др. благородных металлов, нерастворимых в HF); б) из политетрафторэтилена.

3. Ключи:

вариант 1: K, Ca, Al, Fe, Cr

вариант 2: K, Ca, Al, Fe, Cu

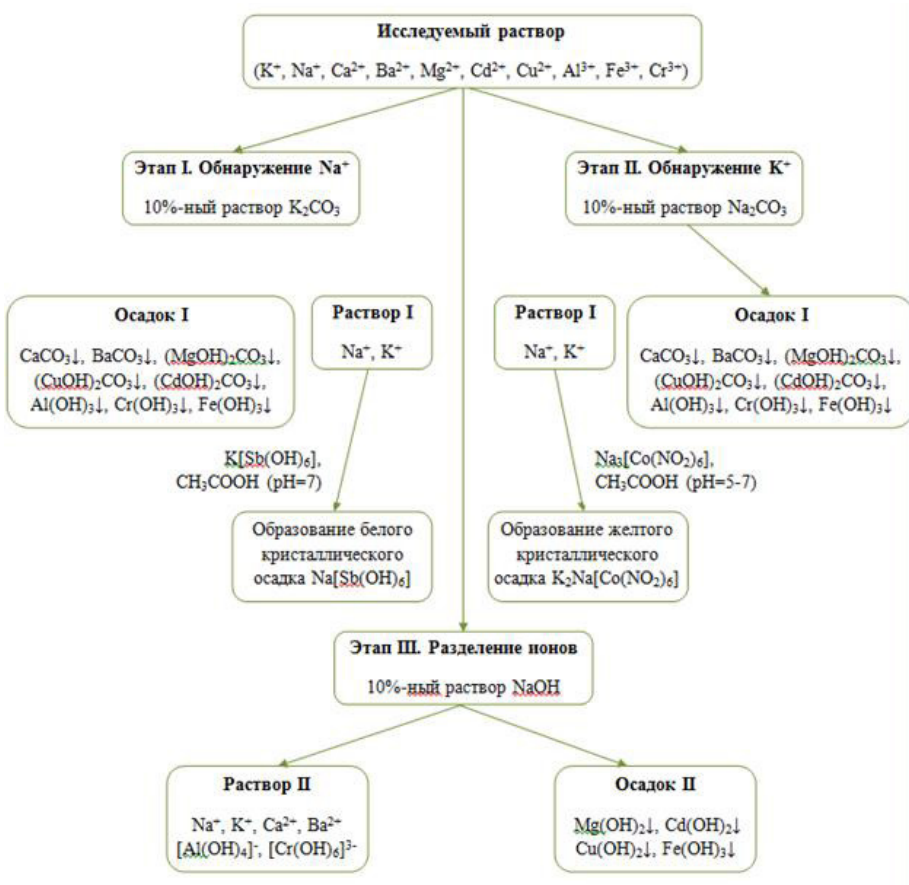
вариант 3: Na, Ba, Al, Fe, Cu

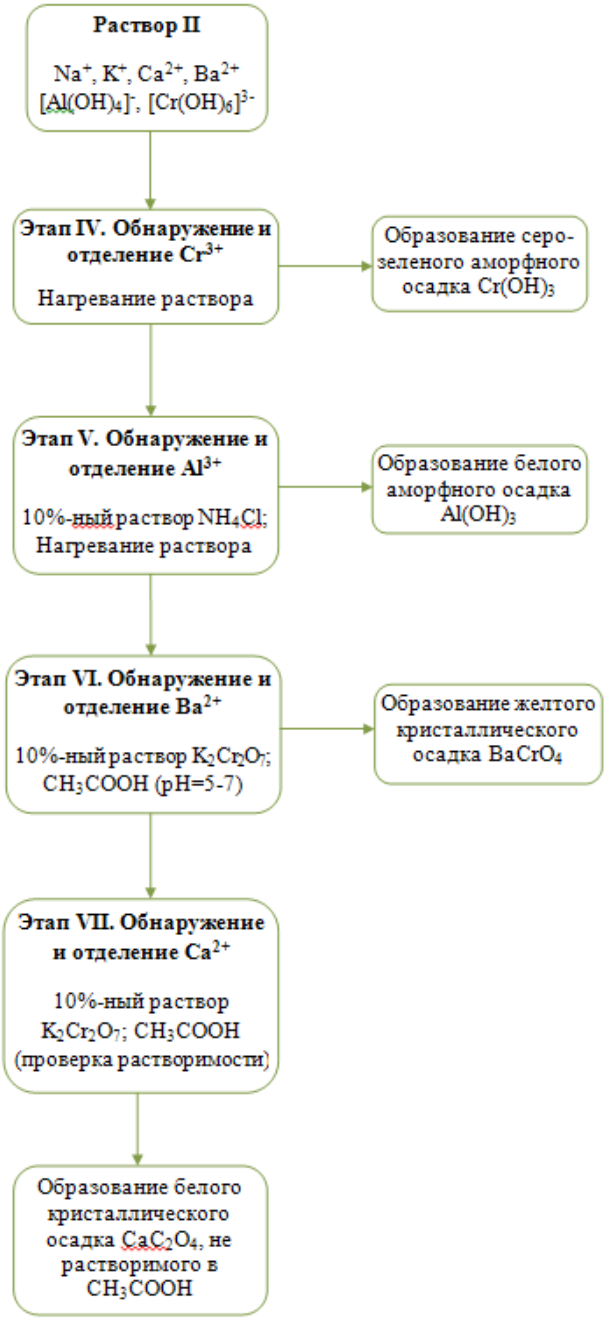
4. По схожести аналитических реакций и принадлежности к той или иной группе кислотно-основной классификации, все десять катионов можно условно разбить на следующие пары:

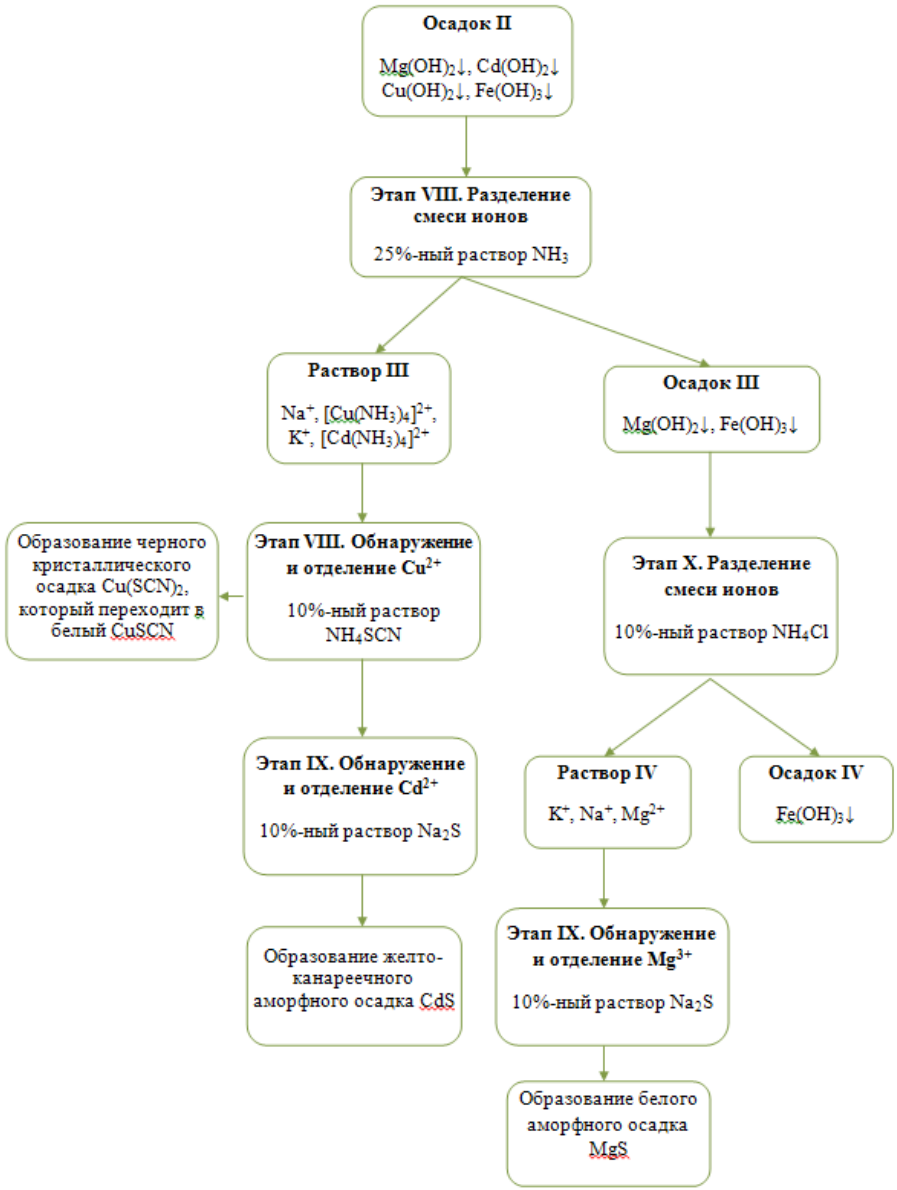
1. Na^+ и K^+ (не имеют группового реагента, требуют специфической аналитической реакции);
2. Ca^{2+} и Ba^{2+} (не осаждаются щелочами и раствором аммиака; дают одинаковые осадки при действии CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$);
3. Cr^{3+} и Al^{3+} (осаждаются щелочами и раствором аммиака, гидроксиды переводятся в раствор при действии избытка щелочи);
4. Cu^{2+} и Cd^{2+} (осаждаются щелочами, переводятся в раствор аммиачным раствором);
5. Fe^{3+} и Mg^{2+} (осаждаются щелочами, не переводятся в раствор аммиачным раствором).

Одна из возможных методик определения раствора приведена ниже. При составлении методики учтено наличие посторонних ионов, которые не должны мешать проведению аналитической реакции. Также, учтено влияние pH среды на проведение каждой реакции.

Примерный ход определения:




Раствор II
Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}
$[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$
Этап IV. Обнаружение и отделение Cr^{3+}
Нагревание раствора
Образование серо-зеленого аморфного осадка $Cr(OH)_3$
Этап V. Обнаружение и отделение Al^{3+}
10%-ный раствор NH_4Cl; Нагревание раствора
Образование белого аморфного осадка $Al(OH)_3$
Этап VI. Обнаружение и отделение Ba^{2+}
10%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$; CH_3COOH (pH=5-7)
Образование желтого кристаллического осадка $BaCrO_4$
Этап VII. Обнаружение и отделение Ca^{2+}
10%-ный раствор $K_2Cr_2O_7$; CH_3COOH (проверка растворимости)
Образование белого кристаллического осадка CaC_2O_4, не растворимого в CH_3COOH


Осадок II
Mg(OH)2↓, Cd(OH)2↓
Cu(OH)2↓, Fe(OH)3↓
Этап VIII. Разделение смеси ионов
25%-ный раствор NH3
Раствор III
Na+, [Cu(NH3)4]2+,
K+, [Cd(NH3)4]2+
Осадок III
Mg(OH)2↓, Fe(OH)3↓
Образование черного кристаллического осадка Cu(SCN)2, который переходит в белый CuSCN
Этап VIII. Обнаружение и отделение Cu2+
10%-ный раствор NH4SCN
Этап X. Разделение смеси ионов
10%-ный раствор NH4Cl
Этап IX. Обнаружение и отделение Cd2+
10%-ный раствор Na2S
Раствор IV
K+, Na+, Mg2+
Осадок IV
Fe(OH)3↓
Образование желто-канареечного аморфного осадка CdS
Этап IX. Обнаружение и отделение Mg3+
10%-ный раствор Na2S
Образование белого аморфного осадка MgS

5. Наличие алюминия и кремния в образце указывает на то, что это алюмосиликат. Высокое содержание в них тяжелых металлов (медь, хром и др.) не могло возникнуть в природных условиях из-за особенностей их залегания. Поэтому должна прийти мысль об искусственном обогащении алюмосиликатов этими катионами.

$M_x(Al_2O_3)_y \cdot (SiO_2)_z \cdot zH_2O$ (возможны другие варианты представления)

Способностью к ионному обмену из алюмосиликатов обладают минералы класса цеолитов, в природной форме которых преобладает содержание катионов щелочных и щелочноземельных металлов. В процессе использования их в качестве сорбентов, ионообменников нативные катионы замещаются на другие.

Также это могут быть синтетические алюмосиликаты, содержание тяжелых металлов в которых обусловлено условиями синтеза.

2. 1. $FeCl_3 + 3KSCN + 3H_2O = [Fe(H_2O)_3(SCN)_3] + 3KCl$

тритиоцианотриаакважелезо

2. Это необходимо для создания условий образования максимально насыщенного комплексного соединения.

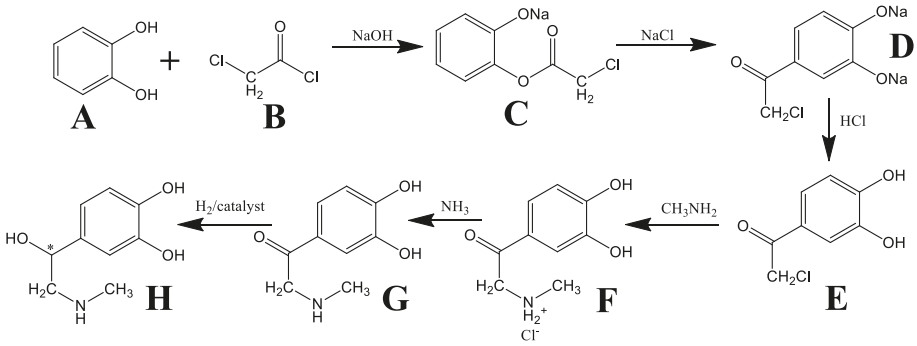
3. Это необходимо для того, чтобы при равной концентрации железа в этих растворах получить одинаковую интенсивность окраски.

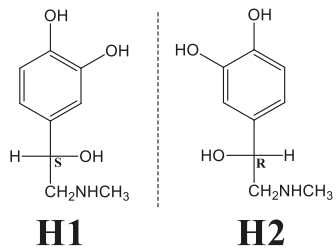
Решения
Теоретический тур

Старшая лига

1. 1) При реакции веществ **A** и **B** в щелочной среде сначала образуется сложный эфир **C** (классическое ацилирование), который далее претерпевает перегруппировку Фриса с образованием фенолята **D**. Структуру соединения **D** можно установить по данным ЯМР ^{1}H спектроскопии из условия задачи: так как соединение имеет 2 дублета и один синглет в ароматической области спектра, значит оно имеет 3 заместителя в бензольном кольце, два из которых исходя из условия (гидрокси-группы) находятся в орто-положении и один (кетосодержащая группа) – в мета положении к одной гидрокси-группе. При этом кетосодержащая группа может быть только в виде хлорметилкетогруппы, так как соединение **D** является дифенолятом. Соединение **D** при подкислении превращается в 3,4-дигидроксифенилхлорметилкетон **E**. При реакции **E** с аммиаком сначала образуется адреналон гидрохлорид **F**, который при взаимодействии с аммиаком теряет HCl и превращается в адреналон **G**.

Мягкое гидрирование адреналона подразумевает восстановление только гидроксильной группы без затрагивания бензольного кольца с получением соединения **H** – адреналина.

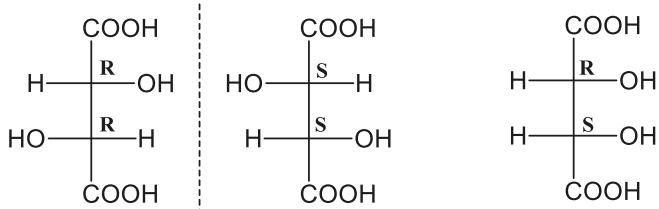




2) Так как гидрирование водородом в присутствии катализатора нестереоселективно, в результате гидрирования соединения **G** образуется эквивалентная смесь **D** и **L** энантиомеров адреналина (**H1,H2**).

Так как из условия известно, что асимметрический центр в соединении **H1** имеет S конфигурацию, то значит в энантиомере **H2** он имеет R конфигурацию по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога.

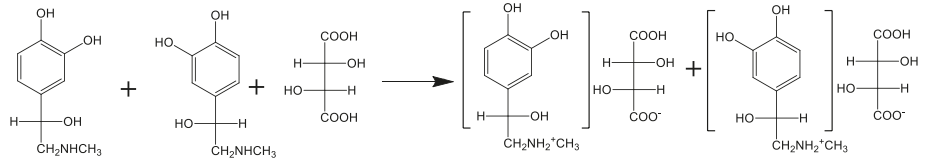
3) D, L - конфигурация определяется конфигурацией нижнего асимметрического центра в проекции Фишера. Из вопроса 3 понятно, что L-винная кислота имеет энантиомер. Такое возможно только в случае, когда L-винная кислота будет иметь R, R конфигурацию асимметрических центров, а D-винная кислота – соответственно S, S конфигурацию. У D и L форм винной кислоты также есть один диастереомер – мезо-винная кислота, которая имеет R,S конфигурацию асимметрических центров и не имеет энантиомеров (зеркальное отражение тождественно искомой молекуле).



С точки зрения изомерного состава эквивалентная смесь энантиомеров **H1** и **H2** называется рацематом. Смесь энантиомеров разделить очень трудно, так как энантиомеры имеют одинаковые физико-химические свойства (отличаются только по направлению угла вращения плоско поляризованного света).

Для разделения энантиомеров необходим хиральный метод: надо превратить пару энантиомеров в пару диастереомеров (дополнительно ввести хотя бы еще 1 хиральный центр).

При реакции винной кислоты с рацематом адреналина образуются соли – тартраты **I1** и **I2**, которые являются диастереомерами.

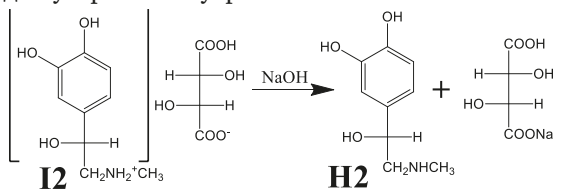


I1 **I2**

Диастереомеры отличаются по физическим свойствам (температура плавления, растворимость), поэтому их можно разделить гораздо легче.

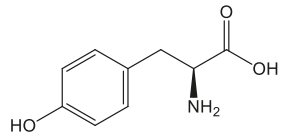
5) Существует два способа основных способа разделения тартратов: с помощью дробной кристаллизации в воде или спирте (благодаря различной растворимости тартратов в этих средах). Также диастереомеры можно разделить с помощью хроматографии.

6) Соединение **H2** – адреналин. ((R)-4-(1-гидрокси-2-(метиламино) этил)бензол-1,2-диол) — основной гормон мозгового вещества надпочечников, а также нейромедиатор.Потребность разделения рацемата вызвана тем, что энантиомеры адреналина проявляют различную биологическую активность: R-изомер адреналина в 15 раз активнее S-изомера. В момент опасности адреналин способствует немедленным физическим реакциям, связанным с подготовкой всех мышц к повышенной активности и вызывает у организма состояние «бей или беги»,при котором организм мобилизуется для устранения угрозы.



I2 **H2**

7) Предшественником в синтезе адреналина является аминокислота тирозин:



2. 1. Адсорбция – увеличение концентрации вещества на поверхности раздела фаз.

Абсорбция – поглощение вещества с распределением во всем объеме сорбента.

Сорбент – материал (твердое тело или жидкость), способный к избирательному поглощению веществ из окружающей среды.

Сорбтив – вещество из окружающей среды, поглощаемое сорбентом.

2. Находим $r_{ист}$.

Преобразуем уравнения (1)-(4), подставив последовательно (4) в (3), получив (3.1).

Уравнения (1) и (3.1) подставим в уравнение (2), получаем:

$$r_{ист} = \frac{2\sigma V_m}{RT\ln\frac{p_s}{p}} + \frac{a_m V_m}{S_{мол}}\sqrt{\frac{5}{\ln\frac{p_s}{p}}}.$$

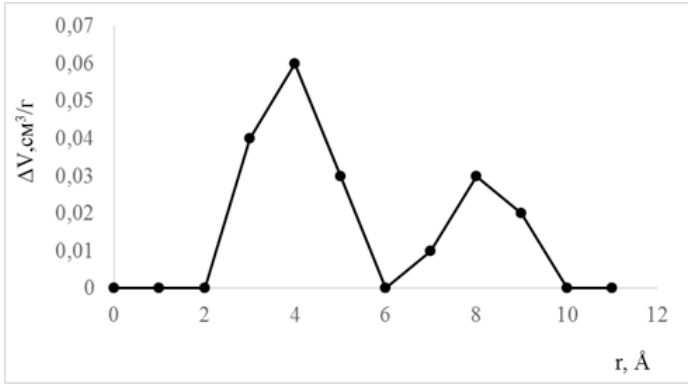
Находим $V_{ист}$.

Подставляем (5) в (6), получаем:

$$V_{пор,\ ист.} = a_m V_m \left(\frac{r_{ист}}{r_{эф}}\right)^2.$$

$r_{эф}$ вычисляется по уравнению Томпсона-Кельвина (1).

По приведенным в условии данным строим диаграмму:



3. а) Как видно из диаграммы, исследуемый образец характеризуется наличием пор, радиус которых колеблется в довольно узком диапазоне. Следовательно, можно предположить, что в нем имеется два типа пор (входных «окон»).

б) $\Sigma V = 0{,}19$ см^3/г.

4. Кислота Льюиса – частица-акцептор электронной пары.

Кислота Бренстеда – частица-донор протонов.

Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ) в цеолите обычно представляются координационно-ненасыщенным Al^{3+} (реже Fe^{3+}, изоморфно замещающий алюминий в цеолитном каркасе). Также в некоторых случаях ими могут быть обменные катионы металлов.

Бренстедовские кислотные центры (БКЦ) в цеолитах представляют собой диссоциированную до H_3O^+ воду, которые образуются при коорди-

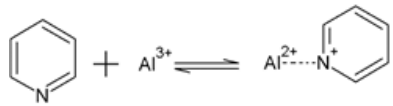
национном связывании последней с льюисовским кислотным центром:

$AlO_4^- + H_2O \rightarrow AlO_3(H_3O)^+$.

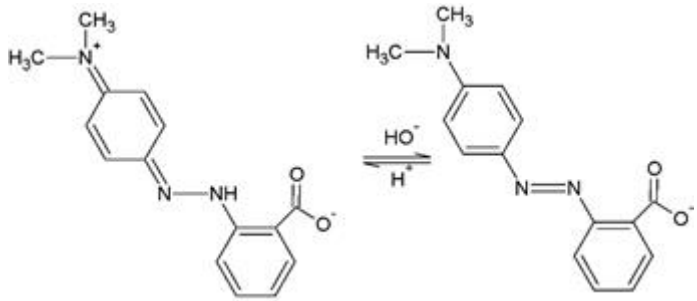
5. Методика относится к кислотно-основному методу титрования (в неводной среде).

6. При добавлении к суспензии раствора индикатора метиловый красный сорбируется на поверхности цеолита и, взаимодействуя с кислотными центрами различной природы (ЛКЦ и БКЦ), переходит в хиноидную форму (красная), тем самым окрашивая поверхность цеолита в красный цвет.

Повышение концентрации пиридина приводит к замещению им метилового красного на кислотных центрах (на примере ЛКЦ):



Индикатор при этом переходит в азо-форму (желтая), оставаясь при этом неспецифически сорбированным на поверхности цеолита (физически сорбирован), что приводит к переходу в точке эквивалентности окраски цеолита из красной в желтую. Схематично взаимопревращение кислой и щелочной формы метилового красного может быть изображено следующим образом:



Титрование ведут очень медленно, так как процесс взаимодействия основания с кислотными центрами лимитирован диффузией молекул в сорбенте.

Стоит добавить, что вместо пиридина и метилового красного может быть использована любая другая пара «титрант – индикатор», где титрант – раствор более сильного основания, чем индикатор.

7. Как уже было сказано в условии задачи, вода в цеолитах может быть гигроскопической и хемосорбированной (связанной с кислотными центрами). Гигроскопическая влага еще более затруднит диффузию сорбата в сорбенте, а хемосорбированная вода даст заниженные значения концентрации кислотных центров.

По этой же причине в эксперименте используют предварительно обезвоженные органические вещества.

8. $C(ЛКЦ+БКЦ) = \frac{C(титранта)V(титранта)}{m(цеолита)} = 0{,}35$ммоль/г.

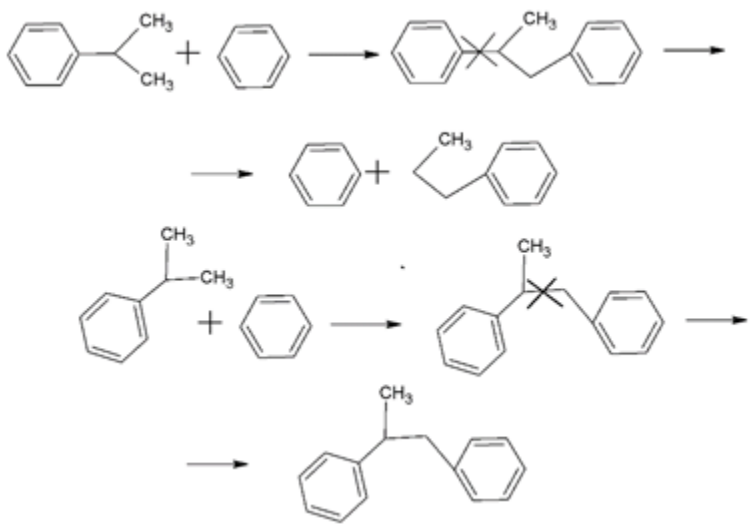
Недостатком и одновременно достоинством метода является возможность определения концентрации только тех кислотных центров, значениярКа которых меньше таковых для применяемого индикатора. Однако, использование индикаторов с другими значениями величинырКа позволяет определить концентрацию кислотных центров различной силы.

9. Для упрощения титрования можно воспользоваться следующим «ухищрением»: приготовить серию суспензий цеолита, добавив к каждой точно измеренный объем раствора титранта (увеличивать объем добавленного титранта к каждой следующей суспензии на равные значения), выдержать 2-3 суток, затем прилить к каждой смеси раствор индикатора. Отсутствие перехода окраски поверхности цеолита на красный будет в той смеси, куда был добавлен избыток титранта.

10. Описанные в условии данные позволяют сделать предположение о том, что вещество **C** содержит помимо углерода водород и кислород. Целочисленное значение молярной массы (M = 122) для **C** получается в случае числа атомов углерода N = 7. Разница приходится на 2 атома кислорода и 6 атомов водорода. Брутто-формула – $C_7H_6O_2$. Это, скорее всего, бензойная кислота.

Тогда **B** – бензиловый спирт (фенилкарбинол; фенилметанол); **A** – бензилбромид (бромистый бензил; бромфенилметан), X_2 илиX_3 – толуол.

Поскольку известно, что бензол и кумол подвергаются взаимодействию друг с другом, а также, что толуол – $\mathbf{X_2}$ или $\mathbf{X_3}$, изобразим возможные пути процессов:

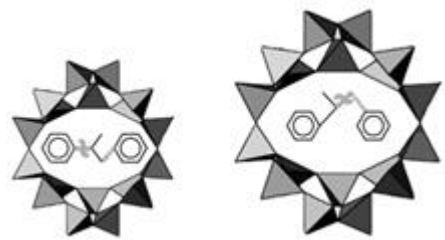


По информации об отношении молярных масс продуктов $\mathbf{X_2 – X_3}$ делаем вывод о нижеследующем:

$\mathbf{X_1}$ – пропилбензол (1-фенилпропан) – единственный возможный продукт исходя из условий задания; $\mathbf{X_2}$ – толуол; $\mathbf{X_3}$ – этилбензол (фенилэтан). Бензол в первой реакции участвует в образовании интермедиата в процессе изомеризации кумола.

11. Весьма условно вход интермедиатовв «окно» цеолитов можно изобразить следующей схемой:

Несмотря на условность по ней ясно видно, что интермедиату – предшественнику толуола и этилбензола необходимо более щирокое входное «окно», чем у «Pentasil», соответственно, катализировать эту реакцию способен «Mordenite».



«Pentasil» (5,5 Å) *«Mordenite» (6,5 Å)*

Возможны и другие способы графического представления ответа на этот вопрос.

3. 1) Судя по характерным реакциям можно определить, что монета **X** представляет собой чистый Ni, а монета **Y** светло-оранжевого цвета — Cu. Монета **Z** — Ag.

Уравнения реакций и неизвестные вещества:

1. $Ni + 4HNO_{3(CONC.)} = Ni(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (t°C)
2. $Cu + 4HNO_{3(CONC.)} = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (t°C)
3. $Ag + 2HNO_{3(CONC.)} = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$ (t°C)
4. $Ni(NO_3)_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$
5. $Cu(NO3)_2 + 2NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + NaNO_3$
6. $2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$
7. $Ni(OH)_2 + 6NH_{3(CONC.)} = [Ni(NH_3)_6](OH)_2$
8. $Cu(OH)_2 + 4NH_{3(CONC.)} + 2H_2O = [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$
9. $Ag_2O + 2NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$
10. $Ni(NO_3)_2 + Na_2S = NiS\downarrow + 2NaNO_3$
11. $Cu(NO_3)_2 + Na_2S = CuS\downarrow + 2NaNO_3$
12. $2AgNO_3 + Na_2S = Ag_2S\downarrow + 2NaNO_3$
13. $2Ni(NO_3)_2 + Br_2 + 6NaOH = 2NiOOH\downarrow + 2NaBr + 4NaNO_3 + 2H_2O$
14. $2NiOOH + 6HCl(CONC.) = 2NiCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$
15. $2Cu(NO_3)_2 + 4KI = 2CuI\downarrow + I_2\downarrow + 4KNO_3$
16. $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$
17. $2AgNO_3 + K_2S_2O_8 + 4KOH = 2AgO\downarrow + 2K2SO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$
18. $10AgO + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4 = 5Ag_2SO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O$

X – Ni	**Y** - Cu	**Z** – Ag
X1 - $Ni(NO_3)_2$	**Y1** - $Cu(NO_3)_2$	**Z1** - $AgNO_3$
X2 - $Ni(OH)_2$	**Y2** - $Cu(OH)_2$	**Z2** - Ag_2O
X3 - $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$	**Y3** - $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$	**Z3** - $[Ag(NH_3)_2]OH$
X4 – NiS	**Y4** – CuS	**Z4** - Ag_2S
X5 – NiOOH	**Y5** – CuI	**Z5** – AgO
(можно $Ni(OH)_3$ или Ni_2O_3)		
A - Cl_2	**B** - I_2	**C** - $KMnO_4$

2) Черный цвет серебряной монеты (монета **Z**) обусловлен тем, что она покрыта слоем сульфида серебра.

3) Вариант разделения автора:

NiS осажденный раствором сульфида натрия является α-модификацией, которая растворима в разбавленных кислотах. Поскольку CuS и Ag2S не растворяются в разбавленных кислотах, то можно сначала растворить NiS в разбавленных кислотах:

I. 1) $NiS + 2HCl = NiCl_2 + H_2S$
   2) $CuS + HCl \neq$
   3) $Ag_2S + HCl \neq$

II. Затем сульфиды можно обжечь:
   1) $2Ag_2S + 3O_2 = 2Ag_2O + 2SO_2$ (t°C)
   2) $2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$ (t°C)

Полученные оксиды можно растворить в соляной кислоте. Оксид меди растворяется, а с оксидом серебра образуется хлорид серебра, который нерастворим.

III. 1) $2CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O$
   2) $Ag_2O + 2HCl = 2AgCl\downarrow + H_2O$

4. 1) Для ответа на этот вопрос необходимо проанализировать структуры участков ДНК, данных в условии задачи для каждой аллели:нужно найти область, в которой может возникать мутация, вызывающая ЗМ-синдром у якутов.

Найденный участок на каждой спирали выделен синим цветом:

Структура участка ДНК (Аллель 1)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTCT CCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTAC GTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGAC CTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**CGAA**TCTTGAGGACCCC TGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCCAC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTCTG GCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCTCGT GAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`  Спираль 2 3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCAGAGAAGA GGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCATG CAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGCTG GACCCAAGGA ACGACGGTAGA**GCTT**AGAACTCCTGGG GACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GT GCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGAGA CCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGAGC ACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`
Структура участка ДНК (Аллель 2)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTCT CCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTAC GTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGAC CTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**CGAAA**TCTTGAGGACC CCTGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCC AC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCT CTGGCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCTC GTGAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`  Спираль 2 3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCAGAGAAG AGGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCAT GCAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGCT GGACCCAAGGA ACGACGGTAGA**GCTTT**AGAACTCCTG GGGACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGA GACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGA GCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`

Как видно из таблицы, во второй аллели присутствует мутация, вызывающая ЗМ-синдром у Якутов, в первой аллели мутации нет. Это свидетельствует о том, что пациент-донор данной ДНК является носителем мутации (гетерозигота), но он здоров.

2) Для ответа на этот вопрос, для каждой аллели необходимо найти те участки, которые будут комплементарны праймерам. При этом, согласно условиям задачи, праймеры должен быть комплементарны участкам разных спиралей.

Для того, чтобы проще было решить эту задачу, нужно написать последовательности участков, с которыми должны комплементарно связываться праймеры:

ПраймерА	5`-AGCAAAAGGATATACCAGGAG-3`
Участок, с которым связывается ПраймерА	3`-TCGT TT T CCTATATGGTCC TC-5`
ПраймерВ	5`-TCC GTCT CT TCT CCAAGT TC-3`
Участок, с которым связывается Праймер В	3`-AGGCAGAGAAGAGGTT CAAG-5`

Затем необходимо найти данные участки в спиралях каждой аллели:

Структура участка ДНК (Аллель 1)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTCT CCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTAC GTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGAC CTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**CGAA**TCTTGAGGACCCC TGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCCAC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTCTG GCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCT**CGT** **GAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`**  Спираль 2 **3`-GCCTGCTACTCCGTCA****AGTCTTCTAAGGCAGAGAAG** AGGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCA TGCAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGC TGGACCCAAGGA ACGACGGTAGA**GCTT**AGAACTCCTG GGGACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGA GACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGA GCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`

Структура участка ДНК (Аллель 2)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTCT CCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTAC GTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGAC CTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**CGAAA**TCTTGAGGACC CCTGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCC AC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTC TGGCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCT CGTGAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`  Спираль 2 3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTA**AGGCAGAGAAG** **AGGTTCAAG**ACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCAT GCAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGCT GGACCCAAGGA ACGACGGTAGA**GCTTT**AGAACTCCTG GGGACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGA GACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGA GCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`

Как видно из таблицы, праймер А комплементарен участку ДНК на спирали 1 (область выделена желтым цветом), а праймер В комплементарен участку на спирали 2 (область выделена фиолетовым цветом). В соответствии с условиями задачи элонгация в процессе ПЦР должна идти от 5` конца праймера к 3` концу. Так как праймеры в процессе ПЦР связываются с матрицей ДНК антисимметрично, ампликоны, получаемые в ходе ПЦР будут содержать место возможной мутации.

Их длину можно рассчитать, отбросив те фрагменты исходной ДНК, которые не будут участвовать в элонгации (выделены зеленым цветом). Затем посчитать их совокупную длину (25+26=51 нуклеотид) и отнять от общей длины исходной ДНК (которую можно посчитать по любой из спиралей: 291 нуклеотид для аллели 1 и 292 нуклеотида для аллели 2). Соответственно длины ампликонов будут: 240 нуклеотидов для аллели 1 и 241нуклеотид для аллели 2.

В распечатках кода исходной ДНК участники должны нарисовать праймеры А и В, комплементарно связанные с желтым и фиолетовым участками, приведенными в таблице выше.

3) Место узнаваемое рестриктазой (по которому будет идти «разрезание») можно найти, проанализировав выданный код исходной ДНК для каждой аллели (выделено большим курсивом):

Структура участка ДНК (Аллель 1)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTC TCCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTA CGTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGA CCTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**C*GAATC***TTGAGGACC CCTGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCC AC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTC TGGCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCT**C** **GTGAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`**  Спираль 2 **3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCAGAGAAG** AGGTTCAAGACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCAT GCAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGCT GGACCCAAGGA ACGACGGTAGA**G*CTTAG***AACTCCTG GGGACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGA GACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGA GCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`
Структура участка ДНК (Аллель 2)	Спираль 1 5`-CGGACGATGAGGCAGTTCAGAAGATTCCGTCTCTTCT CCAAGTTCTGGCCGTCTTCACCCTCA GCTTGCAGGTAC GTCTGAGGTGGGATGAGCCGCACAATGTCCCATCTCGAC CTGGGTTCCTTGC TGCCATCT**CGAAA**TCTTGAGGACC CCTGAAATAAATGCTGATCACTCACTCAGTGGAGAGCCC AC GAGGAGCCTGGCCCTGCCTCAGAGCAGAGGCCCCTC TGGCCCTAAGTGCATACCTCCTGGTA TATCCTTTTGCT **CGTGAAGGTCCAGGGGGCCTCTTGAA-3`**  Спираль 2 **3`-GCCTGCTACTCCGTCAAGTCTTCTAAGGCAGAGAAG** **AGGTTCAAG**ACCGGCAGAAGTGGGA GTCGAACGTCCAT GCAGACTCCACCCTACTCGGCGTGTTACAGGGTAGAGCT GGACCCAAGGA ACGACGGTAGA**GCTTT**AGAACTCCTG GGGACTTTATTTACGACTAGTGAGTGAGTCACCTCTCGG GTGCTCCTCGGACCGGGACGGAGTCTCGTCTCCGGGGA GACCGGGATTCACGTATGGAGGACC ATATAGGAAAACGA GCACTTCCAGGTCCCCCGGAGAACTT-5`

Из таблицы видно, что это место (т.н. сайт рестрикции) присутствует только в 1 аллели (без мутации), в то время как во второй аллели (с мутацией) структура этого сайта меняется и он перестает быть узнаваемым для рестриктазыHinfI.Разрезание «ампликонов», скопированных с аллели 1 будет идти сразу после области, выделенной синим цветом в вышеприведенной таблице (для аллели 1).

4) Как было выяснено при решении п.2 задачи, ампликоны после ПЦР будут иметь длину 240 (241) пар нуклеотидов. При этом, согласно условию, в процессе ПЦР «клонироваться» будут обе аллели. Это значит, что

на 2 стадии ДНК-диагностики рестриктаза «разрежет» на две части ампликоны, «клонированные» с 1 аллели, и в то же время не будет взаимодействовать с ампликонами, «клонированными» со 2 аллели.

Посчитать длину одного из продуктов «разрезания» можно из участка, который начинается от места связывания праймера В на 2 спирали (область выделена фиолетовым цветом) и заканчивается местом «разрезания» ампликона рестриктазой (область выделена синим цветом): 114 нуклеотидов. Длину второго продукта «разрезания» получить проще: 240-114=126 нуклеотидов.

Таким образом, в данном случае, после проведения электрофореза будет зарегистрировано 3 типа ампликонов, длиной 241, 114, 126 нуклеотидов.

5) Так как данный пациент имеет гетерозиготный тип носительства мутации, необходимо определить количества и длины фрагментов ДНК, которые будут детектироваться на последней стадии ДНК-диагностики для образцов ДНК от пациентов с диким и мутантным типами носительства.

В соответствии с решением п.1 задачи, можно установить, что для пациента с диким типом носительства мутации исходная ДНК будет состоять из двух одинаковых аллелей без мутации (аллель 1 в распечатке кода ДНК). В соответствии с этим в ходе ПЦР будут образовываться только ампликоны, не содержащие мутацию (длиной 241 нуклеотид), которые рестриктаза не будет «разрезать» вообще. Таким образом, на последней стадии будет детектироваться только один фрагмент длиной 241 нуклеотид.

Также, в соответствии с решением п.1 задачи, можно установить, что для пациента с мутантным типом носительства мутации исходная ДНК будет состоять из двух одинаковых аллелей с мутацией (аллель 2 в распечатке кода ДНК). В соответствии с этим в ходе ПЦР будут образовываться только ампликоны, содержащие мутацию, которые рестриктаза будет полностью «разрезать» на 2 фрагмента длиной 114 и 126 нуклеотидов. Таким образом на последней стадии детектироваться будут два фрагмента длиной 114 и 126 нуклеотидов.

6) Как видно из схемы ПЦР на рис. 1 в условии задачи, в структуру каждого ампликона включается по одному праймеру А и В. Это значит, что количество ампликонов, которое может образоваться из 20 наномоль праймеров равно 10 наномоль:

$$\nu 1(\text{ампликонов}) = 20/2 = 10 \text{ нмоль}$$

В то же время в ПЦР участвуют дНТФ, количество которых также ограничено, и его нужно учесть. Для создания каждого ампликона необходимо следующее количество дНТФ:

$$N(\text{дНТФ}) = 300 \cdot 2 - 20 \cdot 2 = 560 \text{ штук}$$

(из общего количества дНТФ в ампликоне вычтено количество нуклеотидов в праймерах).

Это соответствует количеству дНТФ:

$$\nu(\partial НТФ) = \frac{560}{6{,}02 * 10^{23}} = 93{,}02 * 10^{-23}\ моль = 93{,}02 * 10^{-14}\ нмоль$$

Таким образом, этого количества дНТФ хватит на образование следующего количества ампликонов:

$$N(ампликонов) = \frac{40}{93{,}02 * 10^{-14}} = 4{,}3 * 10^{13} штук$$

$$\nu 2(ампликонов) = \frac{4{,}3 * 10^{13}}{6{,}02 * 10^{23}} = 7{,}14 * 10^{-11}\ моль = 0{,}0714\ нмоль$$

Это простейшая задача на избыток/недостаток, в соответствии с этим максимальное количество ампликонов длиной 300 пар оснований, которое теоретически способно образоваться в данной ПЦР составляет 0,0714 *нмоль*.

7) Сначала можно рассчитать среднюю молярную массу одной молекулы ДНК:

$$Mr(ДНК) = 345 * 2 * 3 * 10^9 = 2{,}07 * 10^{12}\ г/моль$$

Затем можно найти количество ДНК, которое берут для одной ПЦР:

$$\nu(ДНК\ для\ ПЦР) = \frac{2 * 10^{-9}}{2{,}07 * 10^{12}} = 9{,}66 * 10^{-22}\ моль$$

Это количество будет соответствовать следующему числу молекул ДНК:

$$N(ДНК\ для\ ПЦР) = 9{,}66 * 10^{-22} * 6{,}02 * 10^{23} \approx 582\ штуки$$

5. 1) Найти зависимость константы равновесия реакции (1) от температуры можно двумя способами:

А) Согласно уравнению Вант-Гоффа $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$

Если использовать выражение Вант-Гоффа, то следует проинтегрировать данное выражение по времени. В результате решения данного дифференциального уравнения получится выражение (I),

$$lnK = -\frac{\Delta H}{RT} + C(I)$$

Свободный член (С) находится путем подстановки условий для Т=298К

Таким образом, получается выражение $lnK = \frac{1320}{T} - 14{,}05$,
где К выражено в атм$^{-1}$

Б) Также, для нахождения зависимости К от Т можно воспользоваться уравнениями (II) и (III) Гиббса для энергии. Путем комбинации выражений (II) и (III) для энергии Гиббса можно получить уравнение (IV), которое, по сути является уравнением (С= ΔS/R) (I).

$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ (II)

$\Delta G^o = -RT\ln K$ (III) $\quad lnK = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$ (IV)

Если использовать выражение (IV) для нахождения зависимости К от Т, то необходимо вначале найти энтропию (ΔS^o_{298}), т.е. по сути ответить на вопрос 3.

Используя данные задачи и полученное выше выражение (IV), мы сможем выразить и вычислить ΔS^{o}_{298}.

$$\Delta S = RlnK + \frac{\Delta H}{T}$$

Подстановка значений дляТ=298К даст ΔS^{o}_{298} = -28 кал·(моль·К)$^{-1}$

Далее подстановка значений в (IV) даст нам такую же зависимость

$$lnK = \frac{1320}{T} - 14{,}05,$$

где К выражено в атм$^{-1}$

2) Рассматривая полученную зависимость, несложно заметить, что при Т>94К логарифм константы будет отрицательным, а сама константа много меньше 1. Увеличение температуры вызывает значительное снижение равновесной концентрации $(NO)_2$. Данный факт свидетельствует об отрицательной энергии активации реакции (1). Элементарные реакции, имеющие отрицательную энергию активации, – это обычно безбарьерные реакции. Механизм таких реакций состоит в захвате молекул в потенциальной яме. Таким образом, повышение температуры приводит к снижению вероятности соударяющихся молекул удержать друг друга.

3) Используя данные задачи и полученное выше выражение (IV), мы можем выразить и вычислить ΔS^{o}_{298}.

$$\Delta S = RlnK + \frac{\Delta H}{T}$$

Подстановка значений для Т=298К даст ΔS^{o}_{298} = -28 кал·(моль·К)$^{-1}$

4) Для реакции (1) справедливо

$$K = \frac{[(NO)_2]}{[NO]^2}$$

Обозначим за х – долю молекул (равновесную концентрацию) $(NO)_2$ от общего количества молекул NO, тогда равновесное количество молекул (концентрация) NO будет 1-2х. Преобразуем выражение для константы

$$K = \frac{x}{(1-2x)^2}$$

Поскольку К много меньше 1, очевидно, что х много меньше 1. Тогда выражение можно упростить, и получить, что х=К. То есть х=6,6·10^{-5} или 0,0066%

Младшая лига

1. 1) По закону Гесса определим $\Delta_f H(NO_2)$, которая составила 34,2кДж/моль ($[\Delta H_2+\Delta H_4]/2$). Аналогично определяем, что $\Delta_f H(N_2O_5)$ = 13,3 кДж/моль. Затем найдем $\Delta_f H(HNO_3)$:$[\Delta H_6+\Delta_f H(N_2O_5)+\Delta_f H(H_2O)]/2$. Вычисляя по формуле находим, что $\Delta_f H(HNO_3)$ = –174,1 кДж/моль.

Пусть x - это $\Delta_f H(KNO_3)$, а y - это $\Delta_f H(K_2S)$, тогда:

$$2x+2\cdot\Delta_f H(NO_2)+2\cdot\Delta_f H(H_2O)-[4\cdot\Delta_f H(HNO_3)+y]=\Delta H_7.$$

Подставляя данные и решая уравнение находим, что

$$2x-y=-557{,}74 \text{ кДж/моль}.$$

Подставляем найденные значения в термохимическую реакцию горения пороха и находим значение теплового эффекта реакции $\Delta_r H^0$= –622,79 кДж/моль.

2) Пусть x - количество вещества S. По уравнению реакции находим x:$2\cdot101x+3\cdot12x+32x = 2850$. x = 10,55 моль. Составляем пропорцию и находим количество теплоты выделившееся во время реакции горении пороха. Q = 6573894,4 Дж. Половина теплоты переходит в кинетическую энергию, тогда E=3286497,22 Дж. По формуле $V=\sqrt{(2E/m)}$ находим скорость полета снаряда в момент выстрела, которая составила 845 м/с.

3) Подставляя все значения в формулу:

$$b=\left(\frac{0.95\cdot845}{2200}\right)^{1,43}\cdot\left(\frac{9{,}2^{0,71}}{0{,}85^{1,07}}\right)\cdot(cos30^\circ)^{1,4}.\ \text{b} = 111 \text{ мм},$$

что превышает приведенную броню танка «Тигр», поэтому снаряд танка Т-34-85 пробьет броню противника.

2. *См. решение задания 2 старшей лиги.*

3. Так как **B** образуется при реакции с водой (реакция 3), реагирует с магнием при нагревании с образованием простого вещества(реакция 1), реагирует с NaOH с образованием соли(реакция 4) , можем предположить, что **B**-кислота, тогда **A**-кислотный оксид с формулой X_xO_n.

Можем рассчитать массу **A**. M(A)=16n/(100-31,43)=23.33n, значит целые значения мы можем получить при n=3. Тогда масса A=70, масса X_x=22. Единственное решение при x=2, соответствующее бору. **X-B**; **A-B_2O_3**.

Реакция 1. $B_2O_3+3Mg\xrightarrow{t^\circ}2B+3MgO$

Реакция 2. $B+3HNO_{3конц}=H_3BO_3+NO_2\uparrow$

Реакция 3. $B_2O_3+3H_2O=2H_3BO_3$

Реакция 4. $4H_3BO_3+2NaOH=Na_2B_4O_7+7H_2O$

B - H_3BO_3; C - $Na_2B_4O_7$

Кристаллогидратом соли **C** является бура **$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$**

Если рассчитать массу соединения **D**, получим, что **D - BF_3**

Реакция 5. $6CaF_2+Na_2B_4O_7+8H_2SO_4=2NaHSO_4+6CaSO_4+7H_2O+4BF_3$

При реакции с гидридом натрия вероятнее всего образование борана (реакция 6). При расчете массы выходит BH_3, но это соединение не устой-

чиво, значит образуется диборан. Продукты реакции с натрием и гидридом натрия можно вывести из массовой доли бора (реакции 7-8). Зная соединения **F** и **E**, легко напишем реакцию между ними (реакция 9). Логично предположить, что они содержат в своем составе натрий, бор и водород.

Реакция 6. $2BF_3+6NaH=B_2H_6+6NaF$

Реакция 7. $2B_2H_6+2Na=NaBH_4+NaB_3H_8$

Реакция 8. $2NaH+B_2H_6=2NaBH_4$

Реакция 9. $NaBH_4+B_2H_6=NaB_3H_8+H_2\uparrow$

D - BF_3; E - B_2H_6; F - $NaBH_4$; G - NaB_3H_8;

Тетрагидридоборат реагирует с йодом с образованием диборана (реакция 10)

Реакция 10. $2NaBH_4+I_2=B_2H_6+2NaI+H_2\uparrow$

Диборан гидролизуется водой с образованием борной кислоты (реакция 11). Борная кислота может образовывать эфиры со спиртами в кислой среде (реакция 12). Дальнейшая реакция с реактивом Гриньяра приводит к образованию алкилборных кислот (реакция 13).

Реакция 11. $B_2H_6+6H_2O=2H_3BO_3+6H_2\uparrow$

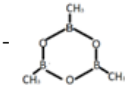
Реакция 12. $B(OH)_3+3CH_3OH\overset{H^+}{=}B(OH_3)_3+3H_2O$

Реакция 13. $B(OCH_3)_3+CH_3MgCl\xrightarrow{-50^\circ C}[CH_3B(OCH_3)]MgCl\xrightarrow{H_2O^+}CH_3B(OH)_2$

H - $B(OCH_3)_3$; J - $CH_3B(OH)_2$;

Последняя реакция является реакцией дегидратации и приводит к образованию циклического продукта (реакция 14)

Ответ: **X** - B; **A** - B_2O_3; **B** - H_3BO_3; **C** - $Na_2B_4O_7$; **D** - BF_3; **E** - B_2H_6; **F** - $NaBH_4$; **G** - NaB_3H_8; **H** - $B(OCH_3)_3$; J - $CH_3B(OH)_2$; **K** -



4. *См. решение задания 4 старшей лиги.*

5. 1)

A - Fe	
B – Cu	
C – $FeCl_2$	
D – $FeOHCl_2$	
E – $Fe(OH)_2$	

F – $Fe(OH)_3$	$M(Fe_2O_3)=112+48=160$ г/моль
G – Fe_2O_3	$\omega(Fe)=\frac{112}{160}\times100\%=70\%$
H – K_2FeO_4	
I – $CuSO_4$	$M(CuI)=64+127=191$ г/моль
J - CuI	$\omega(Cu)=\frac{64}{191}\times100\%=33.5\%$
K – I_2	

2)

Реакция 1	$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2$ светло-зеленый раствор
Реакция 2	$4FeCl_2+O_2+2H_2O=4FeOHCl_2$ желто-коричневый раствор
Реакция 3	$FeCl_2+2NaOH=Fe(OH)_2\downarrow+2NaCl$ белый осадок
Реакция 4	$4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O=4Fe(OH)_3\downarrow$ бурый осадок
Реакция 5	$2Fe(OH)_3\xrightarrow{t}Fe_2O_3+3H_2O$ красно-коричневый порошок
Реакция 6	$2Fe(OH)_3+3Br_2+10KOH=2K_2FeO_4+6KBr+8H_2$ красно-фиолетовый р-р
Реакция 7	$2K_2FeO_4+16HCl=2FeCl_3+3Cl_2\uparrow+4KCl+8H_2O$ желто-зеленый газ
Реакция 8	$Cu+2H_2SO_{4(конц.)}=CuSO_4+SO_2+2H_2O$
Реакция 9	$\underset{\text{голубой р-р}}{2CuSO_4}+4KI=\underset{\text{белый}}{2CuI\downarrow}+\underset{\substack{\text{желтый или}\\\text{коричневый}}}{I_2}+2K_2SO_4$
Реакция 10	$2Na_2S_2O_3+I_2=Na_2S_4O_6+2NaI$ исчезновение желтой или коричневой окраски

Туймаада-2016

Задачи

Теоретический тур
Старшая лига

1. Автокатализ. Вещество A автокаталитически превращается в вещество P. Схему автокатализа можно представить комбинацией двух реакций:

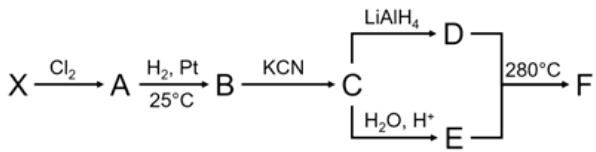
$$A = P(k)$$
$$A+nP = (n+1)P(m)$$

Здесь в скобках указаны обозначения констант скоростей реакций – m и k. Порядок реакции по каждому из веществ на соответствующей стадии равен коэффициенту при этом веществе в уравнении этой стадии.

Вопросы:

1. Напишите все возможные значения n в приведенном уравнении автокатализа.
2. Пусть численное значение m больше численного значения k в 10000 раз, начальная концентрация вещества A равна 0,010M, начальная концентрация вещества P равна нулю. Определите, при какой концентрации вещества A в течение этой реакции будет достигнуто максимальное значение скорости образования вещества P (только для n=1).
3. Определите значение этой максимальной скорости, если k=0,001 c^{-1} (только для n=1).
4. Определите, чему равна скорость реакции образования вещества P в момент времени, когда образовалось 99% продукта от максимально возможного количества (можно использовать данные из предыдущих пунктов, n также равно 1).
5. Приведите пример хотя бы одной автокаталитической реакции. Напишите уравнение этой реакции.

2. Высокомолекулярное соединение F, обладающее полезными свойствами, может быть получено из соединения X по следующей схеме:



113 г соединения F подвергли полному гидролизу в кислой среде при нагревании до образования исходных веществ D и E. Причём, необходимо и достаточно 1 моль NaOH, для полного взаимодействия с образовавшимся количеством вещества E.

Вопросы:

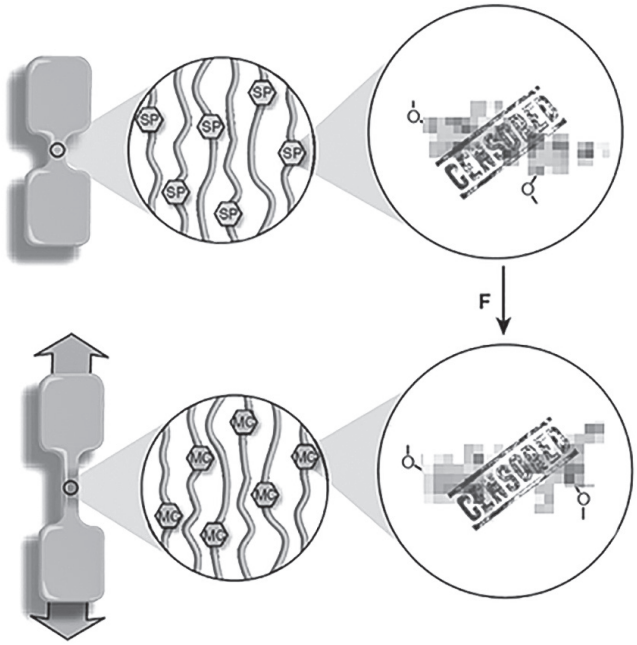
1. Составьте уравнения реакций.
2. Укажите строение веществ A – F и X.
3. Какой еще полимер можно получить из вещества X?

3. Полимеры - хамелеоны. Фотохромными (фоточувствительными) называются молекулы, которые могут обратимо изменять свою структуру под воздействием света:

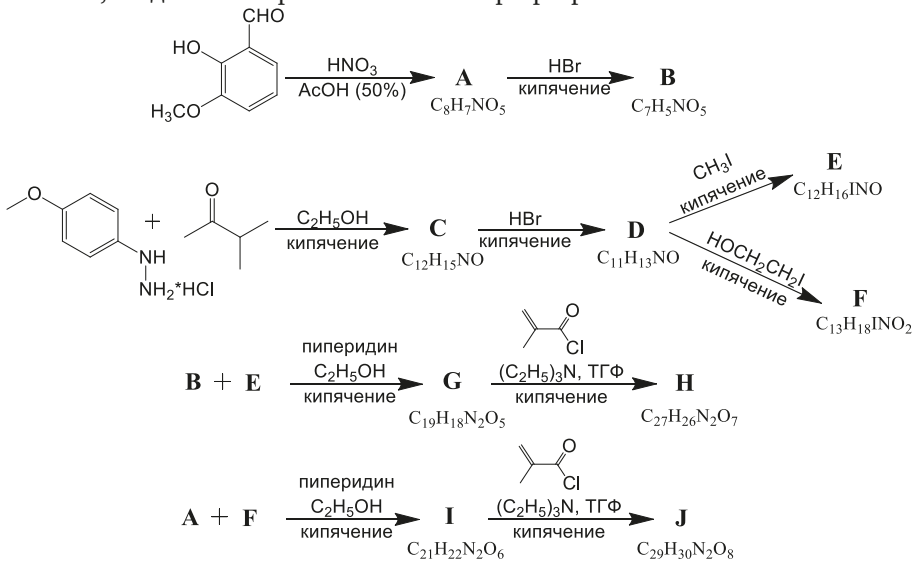
Схема 1. $A \underset{h\nu_2}{\overset{h\nu_1}{\rightleftharpoons}} B$

К таким фотохромным соединениям относятся и спиропираны – органические молекулы, состоящие из двух перпендикулярных друг другу ароматических фрагментов. В исходном состоянии молекулы спиропирана бесцветны, но при УФ-облучении они способны «раскрываться» в мероцианиновую форму (с гетеролитическим разрывом связи C-O), которая имеет фиолетовый цвет, и способна переходить обратно в спиропирановую форму при воздействии видимого света.

Однако, недавно ученые нашли еще один интересный способ применения спиропиранов: в 2009 году в журнале ***Nature*** была опубликована статья, в которой описывалось, как уникальное строение молекулы спиропирана было использовано для создания полимера, который способен изменять свой цвет при механическом воздействии:



Ниже представлена схема синтеза спиропирана **H**, который был использован для полимеризации в оригинальной работе и окрашивал полимер при механическом воздействии. Также на схеме описан синтез похожего спиропирана **J**, который, согласно основным выводам исследователей, не должен окрашивать полимер при растяжении:



** ТГФ: тетрагидрофуран*

Известно, что в спектре ЯМР ^{1}H (25 МГц) для соединения **A** в ароматической области наблюдаются два синглетных сигнала равной интегральной интенсивности, в то время как в спектрах ЯМР ^{1}H для побочных продуктов реакции получения **A** в указанной области наблюдаются дублеты. Также известно, что для соединения **C** спектр ЯМР ^{1}H (25 МГц) содержит сигналы от протонов в ароматической области (3 протона) и от 3 групп неэквивалентных протонов (12 протонов) в алифатической области спектра. А для соединения **G** спектр ЯМР ^{1}H (25 МГц) содержит сигналы от протонов в ароматической области (7 протонов), от 2 групп неэквивалентных протонов (9 протонов) в алифатической области спектра, и от 2 протонов соответствующих гидроксильным группам. При этом, мероцианиновые формы соединений **G** и **I** могут иметь цис- или транс- конфигурацию

Вопросы:

1. Расшифруйте схему синтеза спиропиранов **H** и **J**, нарисуйте структурные формулы соединений **A-J**.
2. Назовите тип (не механизм) каждой описанной реакции и дайте названия именным реакциям, если они присутствуют.

3. Нарисуйте структурную формулу мероцианиновой формы соединения **G**. Объясните появление окрашивания у мероцианиновой формы соединения **G** в отличие от спиропирановой формы.
4. Объясните, почему включение спиропирана **H** в полимер позволяет изменять цвет полимера при растяжении, а включение спиропирана **J** в полимер не добавляет полимеру подобных особенностей.
5. Сформулируйте фундаментальные цели, для которых учеными были проведены исследования с полимерами, модифицированными спиропиранами.
6. Приведите хотя бы 1 пример реального практического использования фотохромных соединений в повседневной жизни.

4. Неожиданные стороны химии одного элемента. В 1928 г. исследовательской группой Отто Руффа в Германии было получено термодинамически устойчивое соединение $А_1$ (устойчивость его стала большой неожиданностью). Как оказалось, его синтез можно провести по двум основным путям. Суть первого способа заключается в электролизе соли $А_2$ (она является солью кислоты $А_3$) с кислотой $А_3$. Суть второго – в реакции между газообразным простым веществом $А_4$ и веществом $А_5$ на медном катализаторе.

Известно, что из $А_4$ в одну стадию можно получить $А_3$, а из $А_5$ в одну стадию можно получить $А_2$.

Оказалось, что существуют и другие соединения-родственники $А_1$ с таким же качественным составом. Одно из них, вещество $Б_1$, можно получить реакцией между медью и $А_1$ – именно таким способом оно было впервые получено в 1957 году.

Сегодня $Б_1$ получают по другой схеме (коэффициенты расставлены верно):

$$Б_2 + 2А_4 = Б_3 + \ldots \text{ (выход 70,0\%)}$$

$$Б_3 + xH_2SO_4 + H_2O = Б_4 + \ldots \text{ (выход 100\%)}$$

$$2Б_4 + NaOCl = Б_1 + \ldots \text{ (выход 100\%)}$$

Известно, что если взять 1,648 г $Б_2$, то по данной схеме получится ровно 1 г $Б_1$, а на промежуточной стадии будет получено 1,019 г $Б_4$. $Б_1$ является сильным окислителем, что можно проиллюстрировать реакциями:

$$\text{(а) } 1SiH_4 + 2Б_1 = \ldots$$

$$\text{(б) } 10Li + 1Б_1 = \ldots$$

Также известно, что $Б_2$ – органическое соединение, синтезированное известным химиком из изомерного ему соединения $Б_5$. Эта реакция опровергла теорию витализма и дала старт новой эпохи в химии.

1. Определите все зашифрованные вещества, если дополнительно известно, что отношение молярных масс $А_1 : Б_3 = 0{,}740$. Напишите шесть уравнений реакций, описанных в условии и связанных с синтезом веществ $А_1$ и $Б_1$.
2. Какой ученый осуществил реакцию, опровергшую теорию витализма? Приведите его имя и фамилию.

3. Молекула $А_1$ имеет пирамидальную форму. Угол между любыми двумя связями в этой молекуле равен 102,5 градуса, а дипольный момент каждой связи равен 0,234Д. Определите полный дипольный момент этой молекулы, приведите расчеты. Если Ваш ответ будет неверен, то может быть оценена часть ваших расчетов.
4. Напишите реакции (а) и (б).
5. Многие химические свойства вещества $Б_1$ обусловлены его частичной диссоциацией его на две частицы: $Б_1 = 2Б_0$. Это, разумеется, равновесный процесс, и его константа равновесия при 298К равна 0,03. При этом $\Delta H = 83{,}20$ кДж/моль.
6. Определите ΔS и ΔG этой реакции при 298К.
7. Является ли $Б_0$ радикалом?
8. Напишите продукты реакции $Б_0$ с:
   a) NO
   b) Cl_2
   c) $CF_3–CF=CF_2$

5. Познакомимся с содой. Сода $NaHCO_3$ является одним из наиболее распространенных химических веществ, с которым можно иметь дело дома. Ее химические свойства, наверное, знает каждая домохозяйка. Некоторые ее особенности мы осветим в этой задаче.

Ровно 155 лет назад в 1861 году бельгийским инженером-химиком Эрнестом Сольве был запатентован промышленный способ получения Na_2CO_3. Через водный раствор хлорида натрия пропускают аммиак и углекислый газ, в результате которого и получается $NaHCO_3$ (реакция 1). Затем из нее получают основной продукт Na_2CO_3 (реакция 2).

Вопросы:

1. Напишите уравнения этих реакций и укажите условия их проведения.
2. Водные растворы этих веществ находят применение в аналитической химии для приготовления буферных растворов и служат отличными непортящимися реагентами.
3. Рассчитайте pH водных растворов:
   a) 0,20 М Na_2CO_3
   b) 0,01 М Na_2CO_3
   c) буферного раствора полученного смешением 10 мл 0,05 М $NaHCO_3$ и 30 мл 0,20 М Na_2CO_3
4. Справочные данные:
   $Ka_1(H_2CO_3) = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$,
   $Ka_2(H_2CO_3) = 4{,}7 \cdot 10¬¬^{-11}$,
   $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$
5. Зависит ли от разбавления pH буферного раствора?
6. Для определения смеси $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и неизвестного карбоната или гидрокарбоната X навеску 0,1 г полностью растворили в воде. На

титрование раствора с индикатором фенолфталеином было израсходовано 6,5 мл 0,10 М HCl, затем на титрование полученного раствора с метиловым оранжевым было израсходовано 10,7 мл. Известно, что при нагревании исходного раствора происходит изменение окраски лакмусовой бумажки.

7. Определите X. Ответ подтвердите расчетом.
8. Определите массовые доли всех компонентов смеси.
9. Чем обусловлено изменение окраски лакмусовой бумажки? Напишите уравнение реакции.

6. Мирный атом. Современная цивилизация немыслима без электрической энергии. Выработка и использование электричества увеличивается с каждым годом, но перед человечеством уже маячит призрак грядущего энергетического голода из-за истощения месторождений горючих ископаемых и все больших экологических потерь при получении электроэнергии.

Энергия, выделяющаяся в ядерных реакциях, в миллионы раз выше, чем та, которую дают обычные химические реакции (например, реакция горения), так что теплотворная способность ядерного топлива оказывается неизмеримо большей, чем обычного топлива. Использовать ядерное топливо для выработки электроэнергии чрезвычайно заманчивая идея.

Известно, что в ядерной энергетике используют изотоп урана ^{235}U, в котором возможна самоподдерживающаяся ядерная реакция, поэтому этот изотоп используют как топливо в ядерных реакторах и в ядерном оружии. Схематически основные процессы, происходящие в реакторе, можно изобразить следующим образом:

$$^{235}_{92}U \xrightarrow{^{1}_{0}n} {}^{135}_{52}Te \xrightarrow{\beta^-} {}^{?}_{?}A \xrightarrow{\beta^-} {}^{?}_{?}B \xrightarrow{\beta^-} {}^{?}_{?}C \xrightarrow{\beta^-} {}^{?}_{?}D$$

Вопросы:

1. Определите элементы A-D и допишите недостающие обозначения. Именно деление ядер урана сопровождается выделением большого количества тепла. Рассмотрим первую из указанных реакций:

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{135}_{52}Te + {}^{?}_{?}E + 3{}^{1}_{0}n$$

2. Определите элемент E. Рассчитайте энергию, выделяющуюся в ходе реакции (в МэВ). Используйте следующие значения атомных масс:

m(^{235}U) = 235,0493 а.е.м.;

m(^{135}Te) = 134,9165 а.е.м.;

m($^{?}$E) = (?-1),9128 а.е.м.;

m(n) = 1,0087 а.е.м.;

1 а.е.м.$\cdot c^2$ = 931,5 МэВ.

Чтобы представить себе, насколько огромна выделяющаяся энергия, можно сравнить это с количеством тепла выделяющейся в ходе реакции горения угля:

$C + O_2 = CO_2 + 401$ кДж

3. Учитывая результат, полученный в п.2, определите, какое количество энергии выделится (в кВт•ч) из 1 г урана. (1 Дж = 1Вт•с; 1эВ = $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Дж). Сколько угля с массовой долей углерода 75% необходимо, чтобы получить такое же количество энергии?

30 лет назад 26 апреля 1986 г. произошла авария на Чернобыльской АЭС. Авария расценивается как крупнейшая в своём роде за всю историю атомной энергетики, как по предполагаемому количеству погибших и пострадавших от её последствий людей, так и по экономическому и экологическому ущербу.

Ученые выделили в выбросах из аварийного реактора Чернобыльской АЭС 23 основных радионуклида. В настоящее время основным дозообразующим радионуклидом в зоне отчуждения является ^{137}Cs. Он легко поступает в растения через корневую систему, так как по химическим свойствам близок к элементам I группы. В человеческий организм цезий попадает, когда человек дышит или принимает пищу. Накапливаясь в организме, цезий вызывает внутреннее облучение, а также всасывается в кровь человека.

4. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, - 29,7 лет. В каком году количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

При делении ядер урана из их осколков образуются ядра более легких элементов. Среди них есть и ^{135}Xe, который активно захватывает свободные нейтроны. Если реактор работает в стабильном режиме, то атомы ^{135}Xe довольно быстро выгорают и на работу реактора не влияют. Однако, при резком и быстром снижении, по каким либо причинам, мощности реактора ксенон выгорать не успевает и начинает накапливаться в реакторе, значительно способствуя снижению мощности реактора. Нарастает явление так называемого ксенонового отравления реактора или «йодной ямы». В таких условиях реактором становится тяжело управлять, и он может выйти из под контроля. Инструкции требуют, чтобы оператор опустил управляющие стержни и окончательно остановил реактор, однако, 26 апреля 1986 г этого сделано не было, наоборот, мощность реактора была увеличена, что сыграло немаловажную роль в сценарии событий приведших к катастрофе.

Реактивность - это универсальная характеристика состояния реактора, происходящих в нем физических процессов, и поведения реактора во времени. Реактивность реактора, работающего на постоянном уровне мощности, равна нулю (критический реактор).

Если реактивность больше нуля, то мощность реактора растет, он разгоняется. Если реактивность меньше нуля, то мощность падает, реактор глохнет.

5. Используя таблицу, постройте график зависимости реактивности реактора от времени с момента остановки реактора для потоков нейтронов J = 10^{14} частиц в секунду на см^2 в условиях йодной ямы. Реактор

РБМК-1000, используемый в ЧАЭС, можно активировать при значении реактивности -0,1. Определите по графику, сколько времени жители Припяти имели бы перебои с электричеством.

Время с момента остановки реактора, ч	0	2	5	7	10	15	20	30	50	60
Реактивность	0	-0,09	-0,17	-0,22	-0,25	-0,24	-0,21	-0,14	-0,08	-0,06

Справочные данные для расчетов:

$$k = \frac{ln2}{\tau_{\frac{1}{2}}}; \qquad k = \frac{1}{t} \cdot ln\frac{c_o}{c},$$ где k – константа полураспада.

Теоретический тур
Младшая лига

1. Сложные связи. Два элемента X и Y, расположенные друг за другом в периодической таблице, могут взаимодействовать между собой в разных количественных соотношениях. Образующиеся при этом продукты A_1 и A_2 (реакции 1-2) легко подвергаются гидролизу с выделением X и двух газообразных продуктов B и C (реакции 3-4). При взаимодействии B с Y образуется соединение D (реакция 5), продуктами реакции которого с X в присутствии катализатора являются A_1, A_2 и B (реакция 6). Гидролиз соединения D дает вещества C и E (реакция 7), взаимодействие горячего концентрированного раствора E с A_1 и A_2 приводит вновь к образованию B и C (реакции 8-9). X может быть получен обратно из B путем его взаимодействия с веществом F (реакция 10), которое может быть использовано для перехода A_1 в A_2 при низких температурах (реакция 11). Продуктом реакции F с Y является C, но, в зависимости от их соотношения, могут также выделяться как X, так и E (реакции 12-13). Известно, что соединения A_1-F содержат в своем составе хотя бы один из элементов X и Y.

Вопросы:

1. Определите элементы X и Y и соединения A_1, A_2, B-F, если при гидролизе 1 г соединений A_1 и A_2 образуется 155 и 356 мг X, соответственно.
2. Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций.
3. Для какой цели используют раствор X в A_2?
4. Рассчитайте pH раствора, полученного после взаимодействия 97,8 мл газообразного Y (p=1 атм, t=25°C) с 100 мл 0,01M раствора F. Изменением объема раствора можно пренебречь.

2. Безопасность прежде всего! Устойчивое при комнатной температуре соединение азота с водородом **A** содержит 2 связи азот-азот и 6.7% водорода. Оно очень летучее (782 мм рт. ст. при 134°C), в воде растворимо с нейтральной реакцией раствора. В растворе реагирует с солями переходных металлов с образованием черных осадков, которые взрываются при ударе, что обусловило их широкое применение в качестве капсюль-детонаторов. Вещество **A**

способно взрываться и само – при плотности заряжания 0.3 г/см^3 давление взрыва составляет 3514 кгс/см^2 (1 кгс = 9.8Н). Объем газообразных продуктов при взрыве вещества **A** равен 1148 мл/г (н.у.).

Вопросы:

1. Что представляет собой соединение **A**? Назовите его, представьте структурную формулу.
2. Каково содержание азота в продукте взаимодействия **A** с избытком раствора нитрата серебра?
3. В какой сфере повседневной жизни используются подобные соединения в качестве капсюль-детонаторов?
4. Напишите уравнение разложения вещества **A**, зная объем газообразных продуктов при взрыве.
5. Оцените температуру при взрыве вещества **A**, с учетом данной вам плотности заряжания.

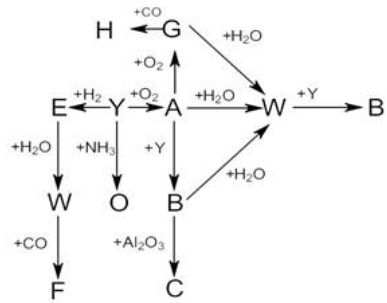
Примечание: плотность заряжания – это отношение массы заряда к внутреннему объему гильзы при вставленной в нее пуле.

3. Клеточные металлы. Металлы X и Y относятся к числу важнейших биоэлементов. Следует заметить, что X тяжелее Y. В живых организмах они находятся исключительно в виде ионов. В организме человека в среднем содержится 170 г X и 90 г Y. Один из ионов металлов сосредоточен в клетках, а другой – в межклеточных жидкостях. Ионы X и Y участвуют в передаче нервных импульсов, работе мышц, способствуют поддержанию постоянного объема воды в организме. Соли Y нередко используют в качестве лекарств, так как ионы Y безвредны для организма даже в повышенных концентрациях. Избыток ионов X угнетает сердечную деятельность, поэтому прием препаратов необходимо строго контролировать.

Вопросы:

1. Назовите металлы X, Y. Какой ион металла сосредоточен в клетке, а какой в межклеточном веществе?
2. Приведите хотя бы 2 примера солей металла Y, которые используются в качестве лекарств, и уточните их применение.
3. Элементы X и Y впервые были получены английским химиком в 1807 году. Он выделил металл X электролизом расплавленного гидроксида Z. Спустя несколько дней таким же способом был получен металл Y из расплавленного гидроксида W. Предыдущие эксперименты с их водными растворами были неудачными из-за высокой реакционной способности. Названия, выбранные ученым, отражают происхождение этих элементов.
   3.1. Как зовут этого ученого?
   3.2. Напишите формулы гидроксидов Z и W и от каких веществ получили название элементы X и Y?
   3.3. Напишите уравнение реакции получения одного из металлов.

4. До разработки электролитического процесса Y получали восстановлением его карбоната в закрытых тиглях элементом Q. Пары металла при этом конденсировались на крышке тигля. Напишите уравнение реакции.
5. На некоторых предприятиях X и сейчас получают по методу Грейсхейма: сплавлением его фторида с бинарным соединением, содержащим кальций и элемент Q, при 1000°C. Напишите уравнение реакции.
6. Решите схему. Определите вещества A-H, W, напишите уравнения реакций.



4. *См. задание 4 старшей лиги*

5. Элемент космических технологий. 55 лет назад в 1961 году произошло знаменательное событие - первый полет человека в космос. Это стало результатом многолетних трудов в области ракетостроения, в котором, благодаря своим свойствам, активно применяется элемент M.

Начало изучению химии этого элемента положил англичанин Уильям Грегор 225 лет назад. Исследуя песок из местной речки, он извлек черное вещество (соединение A), из которого он удалил один из трех элементов обработкой HCl (реакция 1). В остатке было обнаружено соединение B. Оба соединения встречаются в природе в виде минералов и содержат 31.57% и 59.95% по массе элемента M соответственно.

Метод получения M разработал в 1932 году Вильгельм Кролл. Метод заключается в восстановлении соединения C магнием при нагревании (реакция 2). Соединение C получается из соединения A, либо из соединения B при реакции с хлором и углеродом при нагревании (реакции 3 и 4). В обеих реакциях помимо продукта C выделяется CO, однако в реакции с соединением A выделяется коричнево-черное твердое соединение D, содержащее хлор.

Помимо M широко используется и его бинарное соединение E (68.91% M по массе) с элементом G, которое отличается высокой температурой плавления. E можно получить реакцией соединения C с хлоридом-H элемента G и водородом при 1300°C (реакция 5), либо реакцией простого вещества M с оксидом-I и карбидом-J (78.26% G по массе) элемента G при 2000°C (реакция 6), либо при реакции B и I с расплавленным Na (реакция 7).

Вопросы:

1. Определить элементы M и G, а также соединения A-E и соединения H-J.
2. Приведите все уравнения реакций.
3. Как называется минерал B?

6. *См. задание 6 старшей лиги*

Экспериментальный тур
Старшая лига

Реактивы

Задание 1

Реактив	*Комплект*	*Объем в 1 компл., мл*
5% Тирозин, водный раствор	1	10 мл
5% Глицин, водный раствор	1	10 мл
5% Аскорбиновая кислота, водный раствор	1	10 мл
Белок, водный раствор	1	10 мл
5% Глюкоза, водный раствор	1	10 мл
5% Цистеин, водный раствор	1	10 мл
HNO_3, концентрированный раствор	Общий, в вытяжном шкафу	100 мл
5% $CuSO_4$, водный раствор	1	20
20% NaOH, водный раствор	1	20
5% $Pb(CH_3COO)_2$, водный раствор	1	20

Задание 2

Реактив	*Комплект*	*Объем в 1 компл., мл*
Раствор 0,06 моль/л $CdSO_4$ + H_2SO_4	1 на 2 чел.	30
Раствор 0,1 моль/л NaOH	1 на 2 чел.	30
Раствор 0,0050 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + фосфатный буфер	1	20
Раствор 0,2 моль/л $ZnSO_4$ + 0,15 моль/л KI	1 на 2 чел.	40
Раствор 7,5% HCl	1	40
0,02-0,08 моль/л $Na_2S_2O_3$	1	100
крахмал	1	10

~ 0,0100 моль/л $K_2Cr_2O_7$ *(точная концентрация указана на этикетке)*	1	30
2 моль/л H_2SO_4	1	100
20% KI	1 на 2 чел.	40

Химическая посуда и реактивы

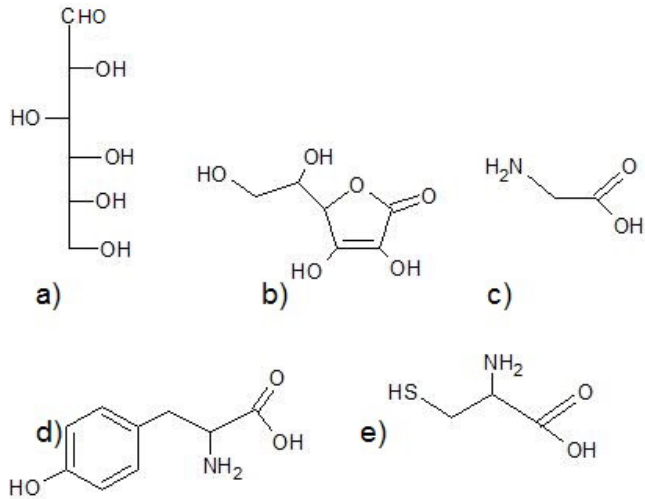
Задание 1

Посуда/оборудование	***Комплект***	***Кол-во в 1 компл., шт***
Пробирка	1	5
Пипетка для отбора проб	1	1
Спиртовка	1 на 2 чел.	1
Пробиркодержатель	1	1
Штатив для пробирок	1	1

Задание 2

Посуда/оборудование	Комплект	Кол-во в 1 компл., шт
Химический стакан на 20-50 мл или колба Эрленмейера на 100 мл	1	2-3
Микропипетка на 2 мл	1	1
Мерная пробирка на 10 мл	1	2
Водяная баня или термошкаф	На общем столе.	1
Фильтровальная бумага 5х5 см	1	4
Стеклянная палочка	1	1
Бюретка на 25 мл	1	1
Воронка для бюретки	1	1
Стеклянная воронка	1	2
Колба Эрленмейера на 100-250 мл	1	2
Пипетка Мора на 5 мл	1	1
Мерная пипетка на 5-10 мл	1	1
Мерный цилиндр на 20-50 мл	1	1
Мерная колба на 100 мл с рез. пробкой	1	1
Перчатки одноразовые	1	1 пара
Маска одноразовая	1	1

1. Кровь — жидкая подвижная соединительная ткань внутренней среды организма, которая состоит из жидкой среды — плазмы и взвешенных в ней клеток — форменных элементов: клеток лейкоцитов, постклеточных структур (эритроцитов) и тромбоцитов (кровяные пластинки). Кровь в своем составе содержит большое количество различных органических веществ: белки, жиры, углеводы, витамины и т.д. Некоторые вещества, которые можно обнаружить в человеческой крови, представлены у Вас на столах в шести пронумерованных (I-VI) пробирках (водные растворы): глюкоза (a), аскорбиновая кислота (b), глицин (c), тирозин (d), цистеин (e), белок.



1. Определите вещества в пронумерованных пробирках.
2. Напишите уравнения реакций, подтверждающих Ваши предположения. Укажите явления, сопровождающие их.

2. **«Сахарный диабет – чума XXI века».** Сахарный диабет – одна из самых острых проблем современной медицины. С этой болезнью вынуждены жить 285 миллионов человек. Согласно прогнозам Всемирной диабетической федерации, к 2030 году диабет станет седьмой ведущей причиной смерти в мире.

Как минимум 25% людей, страдающих диабетом, не знают о своем заболевании. Они спокойно занимаются делами, не обращают внимания на симптомы, а в это время диабет постепенно разрушает их организм. Поэтому это заболевание называют тихим убийцей.

Как известно, поджелудочная железа в течение дня регулирует уровень глюкозы в крови с помощью секреции гормона инсулина бета-клетками, расположенными в так называемых островках Лангерганса в поджелудочной железе. При сахарном диабете клетки собственной иммунной систе-

мы организма, по невыясненным пока причинам, проникают в островки Лангерганса и уничтожают бета-клетки. Недостаток инсулина приводит к таким тяжелым последствиям как нарушение сердечной функции, потеря зрения, инсульт, почечная недостаточность и другим. Больным приходится пожизненно несколько раз в день делать себе инъекции подобранных доз инсулина, однако абсолютно точного соответствия естественному процессу выброса гормона в кровь добиться все же невозможно.

Диагноз «сахарный диабет» устанавливается в случае присутствия основных симптомов (повышенный аппетит на фоне резкого снижения массы тела, учащенное мочеиспускание и др.), а также по результатам лабораторно-клинических испытаний крови и мочи. Главным признаком является наличие в крови глюкозы в концентрации более 6,1 ммоль/л.

Количественное определение сахара (глюкозы) в крови в клинических лабораториях чаще всего проводят титриметрически – т.н. методом Хагедорна-Иенсена, или фотометрически – глюкозооксидазным методом.

Внимание: для успешного выполнения **задания 2** проведите все эксперименты в соответствии с нижеприведенными методиками и указаниями, а также **ответьте на теоретические вопросы.**

Для количественного определения Вам выдано три пробирки с образцами крови человека для испытаний, герметично закрытые резиновой пробкой. Одна пробирка содержит ровно 0,10 мл крови и рассчитана на один анализ. Все три образца принадлежат одному донору и взяты из одного материала.

Для получения достоверных результатов необходимо провести как минимум три независимых анализа в соответствии с нижеприведенной методикой со сходящимися результатами.

Образцы крови, выданные Вам для эксперимента, взяты у здоровых доноров, прошли вирусно-бактериологическую экспертизу, поэтому заведомо не могут являться источником заражения . Однако в лабораторно-клинической практике в соответствии с предписанием Министерства Здравоохранения РФ со всеми биологическими жидкостями принято обращаться как с потенциально опасными.

В соответствии с этим все работы с кровью, как и другими биологическими жидкостями, с целью своей защиты от возможного заражения необходимо проводить в халатах, одноразовых стерильных перчатках и медицинских масках.

*Более подробная информация о технике безопасности и мерах предосторожности при работе с биологическими жидкостями приведена в разделе **"Техника безопасности"** настоящего комплекта заданий, а также озвучена участникам перед началом экспериментального тура.*

---

[1] *В ходе подготовки задачи ни один член жюри не пострадал*

Стандартизация раствора тиосульфата натрия стандартным раствором бихромата калия

В колбу Эрленмейера налейте 5 мл 2 моль/л раствора H_2SO_4 и 5 мл 20% раствора иодида калия, затем туда же перенесите с помощью пипетки Мора на 5 мл раствор $K_2Cr_2O_7$. Для полноты выделения иода оставьте раствор на 5 минут. После этого разбавьте раствор 50 мл дистиллированной воды и титруйте раствором $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтой окраски. Затем добавьте 5 капель раствора крахмала и продолжайте титровать до исчезновения синей окраски раствора.

Вычислите концентрацию $Na_2S_2O_3$ (моль/л) с точностью до четвертого знака после запятой по уравнению:

$$C(Na_2S_2O_3) = 6 \cdot C(K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7)/V(Na_2S_2O_3)$$

Нормализация концентрации раствора тиосульфата натрия

Для определения глюкозы в крови необходимо использовать раствор $Na_2S_2O_3$ с концентрацией строго 0,0050 моль/л. Для приготовления такого раствора рассчитайте объем стандартизированного Вами $Na_2S_2O_3$, который необходимо разбавить дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл. Рассчитанный объем стандартного раствора $Na_2S_2O_3$ прилейте из бюретки в пустую мерную колбу на 100 мл и доведите дистиллированной водой до метки. Заткните колбу пробкой и тщательно взболтайте содержимое, придерживая пробку пальцем.

Определение глюкозы в крови методом Хагедорна-Иенсена

Для экономии времени рекомендуем Вам проводить испытания в соответствии с нижеприведенной методикой с двумя образцами крови (или образцом крови и контрольным определением) параллельно.

1. В пробирку с образцом крови (0,10 мл) с помощью микропипетки введите 1,60 мл **раствора “0,06 моль/л $CdSO_4$ + H_2SO_4”**. Пробирку закупорьте пробкой и аккуратно перемешайте содержимое круговыми движениями, стараясь не переводить пробирку в горизонтальное положение. Поместите пробирку на штатив и дождитесь появления бурого окрашивания - как правило, оно появляется в течение 5 минут. После появления окрашивания откройте пробирку и добавьте к ее содержимому с помощью микропипетки 0,30 мл **раствора “0,1 моль/л NaOH”**, перемешайте круговыми движениями, стараясь не переводить пробирку в горизонтальное положение.

Примечание: добавление к крови солей кадмия позволяет удалить значительную часть восстанавливающихся веществ неуглеводного происхождения, например, глутатиона, который образует практически нерастворимые комплексы с Cd^{2+}.

2. Ожидая появление окрашивания, подготовьте установку для фильтрования из стеклянной воронки со складчатым фильтром (сделайте из фильтровальной бумаги размером 5 х 5 см) и химического стакана для сбо-

ра фильтрата (или, в зависимости от комплектации Вашего рабочего места - колбы Эрленмейера на 50-100 мл). Не забудьте предварительно смочить складчатый фильтр небольшим количеством дистиллированной воды.

3. Аккуратно перелейте жидкость из пробирки на фильтр. Пробирку дважды ополосните 2 мл дистиллированной воды и слейте промывные воды на фильтр.

4. Прибавьте к фильтрату 10 мл дистиллированной воды и с помощью микропипетки 2,00 мл **раствора "0,0050 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + фосфатный буфер"**. Поставьте стакан на кипящую водяную баню на 15 минут.

Внимание: с целью экономии времени рекомендуем, пока образцы нагреваются в бане, оформлять ответы на теоретические вопросы.

5. По истечению указанного времени извлеките стакан из бани, охладите до комнатной температуры и с помощью мерной пробирки добавьте 2 мл **раствора "0,2 моль/л $ZnSO_4$ + 0,15 моль/л KI"**, а также 3 мл **раствора "7,5% HCl"**. Оставьте смесь на 5 минут до окончания реакции.

6. Добавьте к смеси 5 капель раствора крахмала и оттитруйте пробу **приготовленным Вами 0,0050 моль/л раствором $Na_2S_2O_3$**, убедившись предварительно, что бюретка заполнена этим раствором.

7. Проведите контрольное определение в соответствии с пунктами 1-6 этой методики с использованием всех реактивов, **но без образца крови.**

8. Введите поправку во все полученные Вами значения объема раствора $Na_2S_2O_3$, ушедшего на титрование пробы с образцом крови, по формуле:

$$V_{ист.}(Na_2S_2O_3) = V_o(Na_2S_2O_3) - V_{контр.}(Na_2S_2O_3) + 2,$$

где: $V_{ист.}(Na_2S_2O_3)$ - средний объем раствора $Na_2S_2O_3$ с учетом поправки после контрольного определения, мл; $V_o(Na_2S_2O_3)$ - средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, ушедшего на титрование пробы с образцом крови, мл; $V_{контр.}(Na_2S_2O_3)$ - средний объем раствора $Na_2S_2O_3$, ушедшего на титрование при контрольном определении, мл.

Содержание глюкозы определите с помощью представленной ниже таблицы, пользуясь ею следующим образом: в крайнем левом столбце найдите количество целых и десятых миллилитров значения $V_{ист.}(Na_2S_2O_3)$, вычисленного по формуле, приведенной в п. 8 методики, а в верхней строке - остающееся сотое значение $V_{ист.}(Na_2S_2O_3)$. Соответствующая цифра таблицы указывает на количество миллиграммов глюкозы, содержащейся в 0,10 мл крови.

Таблица для определения массы глюкозы (мг) в 0,1 мл крови по данным титрования

$V_{ист.}(Na_2S_2O_3)$	**0,00**	**0,01**	**0,02**	**0,03**	**0,04**	**0,05**	**0,06**	**0,07**	**0,08**	**0,09**
0,0	0,385	0,382	0,379	0,376	0,373	0,370	0,367	0,364	0,361	0,358
0,1	0,355	0,352	0,350	0,348	0,345	0,343	0,341	0,338	0,336	0,333
0,2	0,331	0,329	0,327	0,325	0,323	0,321	0,318	0,316	0,314	0,312

0,3	0,310	0,308	0,306	0,304	0,302	0,300	0,298	0,296	0,294	0,292
0,4	0,290	0,288	0,286	0,284	0,282	0,280	0,278	0,276	0,274	0,272
0,5	0,270	0,268	0,266	0,264	0,262	0,260	0,259	0,257	0,255	0,253
0,6	0,251	0,249	0,247	0,245	0,243	0,241	0,240	0,238	0,236	0,234
0,7	0,232	0,230	0,228	0,226	0,224	0,222	0,221	0,219	0,217	0,215
0,8	0,213	0,211	0,209	0,208	0,206	0,204	0,202	0,200	0,199	0,197
0,9	0,195	0,193	0,191	0,190	0,188	0,186	0,184	0,182	0,181	0,179
1,0	0,177	0,175	0,173	0,172	0,170	0,168	0,166	0,164	0,163	0,161
1,1	0,159	0,157	0,155	0,154	0,152	0,150	0,148	0,146	0,145	0,143
1,2	0,141	0,139	0,138	0,136	0,134	0,132	0,131	0,129	0,127	0,125
1,3	0,124	0,122	0,120	0,119	0,117	0,115	0,113	0,111	0,110	0,108
1,4	0,106	0,104	0,102	0,101	0,099	0,097	0,095	0,093	0,092	0,090
1,5	0,088	0,086	0,084	0,083	0,081	0,079	0,077	0,075	0,074	0,072
1,6	0,070	0,068	0,066	0,065	0,063	0,061	0,059	0,057	0,056	0,054
1,7	0,052	0,050	0,048	0,047	0,045	0,043	0,041	0,039	0,038	0,036
1,8	0,034	0,032	0,031	0,029	0,027	0,025	0,024	0,022	0,020	0,019
1,9	0,017	0,015	0,014	0,012	0,010	0,008	0,007	0,005	0,003	0,002

Теоретические вопросы

1. Содержание глюкозы (сахара) в крови в лабораторно-клинической практике РФ принято выражать в ммоль глюкозы, содержащейся в 1 литре крови. Представьте найденное значение содержания глюкозы в Вашем образце крови в единице измерения **“ммоль/л”** и сделайте вывод о наличии/отсутствии признака заболевания сахарным диабетом у донора Вашего образца крови.

2. Раскройте химизм процессов, протекающих в ходе проведения стандартизации раствора $Na_2S_2O_3$, написав для этого соответствующие уравнения химических реакций.

3. Для чего в соответствии с п.1 метода Хагедорна-Иенсена необходимо добавлять раствор NaOH? Ответ мотивируйте уравнением химической реакции.

4. Восстановление глюкозы осуществляется путем добавления к анализируемой пробе крови раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ (см. п.4 метода Хагедорна-Иенсена). Напишите уравнение реакции окисления глюкозы с помощью $K_3[Fe(CN)_6]$.

5. Раствор $K_3[Fe(CN)_6]$ (см. п.4 метода Хагедорна-Иенсена) готовится путем растворения навески соли в необходимом объеме фосфатного бу-

фера, который готовят из 23,54 г Na_2HPO_4 и 70,78 г K_3PO_4, доводя затем объем раствора дистиллированной водой до 1 л. Рассчитайте pH такого буферного раствора. $pK_1(H_3PO_4)=2,1$; $pK_2(H_3PO_4)=7,2$; $pK_3(H_3PO_4)=11,9$.

6. Добавление к анализируемой пробе раствора $ZnSO_4$ (см. п.5 метода Хагедорна-Иенсена) обеспечивает смещение равновесия процесса окисления глюкозы в сторону ее окисленной формы, связывая один из продуктов реакции в практически нерастворимый продукт. Напишите уравнение химической реакции $ZnSO_4$ с одним из продуктов этой реакции.

7. Добавляемый к анализируемой пробе раствор KI (см. п.5 метода Хагедорна-Иенсена) восстанавливает неизрасходованный в ходе окисления глюкозы $K_3[Fe(CN)_6]$. Напишите уравнение этой химической реакции.

8. Объясните необходимость проведения контрольного определения без образца анализируемой крови (см. п.7 метода Хагедорна-Иенсена).

9. Таблица для определения массы глюкозы (мг) в 0,1 мл крови по данным титрования, использованная Вами для определения концентрации глюкозы в крови по экспериментальным данным, составлена авторами метода (Hagedorn and Jensen, Biochem. Zeitschr., 135, 46, 1923) с учетом наличия в крови других восстанавливающихся соединений, концентрация которых как правило постоянна. Выведите формулу для расчета концентрации глюкозы (моль/л) в водном растворе по данным йодометрического титрования.

Экспериментальный тур
Младшая лига

Реактивы

Задание 1

Реактив	*Комплект*	*Объем в 1 компл., мл*
10% NaOH, водный раствор	1/1	20
H_2O_2, водный раствор	1/1	20
20% HNO_3, водный раствор	1/1	20
15% NH_3, водный раствор	1/1	20
10% KNO_2, водный раствор	1/1	20
10% HCl, водный раствор	1/1	20
10% Na_2S, водный раствор	1/1	20
реактив Чугаева, водный раствор	1/1	20

Задание 2

Реактив	*Комплект*	*Объем в 1 компл., мл*
Раствор 1 0,06 моль/л $CdSO_4$ + H_2SO_4	1/2	20
Раствор 2 0,1 моль/л NaOH	1/2	20
Раствор 3 0,0050 моль/л $K_3[Fe(CN)_6]$ + фосфатный буфер	1/1	20
Раствор 4 0,2 моль/л $ZnSO_4$ + 0,15 моль/л KI	1/2	20
Раствор 5 7,5% HCl	1/2	20
0,002-0,008 моль/л $Na_2S_2O_3$	1/1	100
крахмал	1/2	10
~ 0,0010 моль/л $K_2Cr_2O_7$ *(точная концентрация указана на этикетке)*	1/1	30
2 моль/л H_2SO_4	1/2	100
2% KI	1/2	120

Химическая посуда и оборудование

Задание 1

Посуда/оборудование	*Комплект*	*Кол-во в 1 компл., шт*
Спиртовка	1/2	1
Центрифуга	2 в аудитории	
Стеклянная палочка	1/1	1
Мерная (глазная) пипетка	1/1	4

Задание 2

Посуда/оборудование	*Комплект*	*Кол-во в 1 компл., шт*
Химический стакан на 20-50 мл.	1/1	3
Микропипетка на 2 мл	1/1	1
Мерная пробирка на 10 мл	1/1	2
Водяная баня	1/6	1
Фильтровальная бумага 5х5 см	1/1	4
Стеклянная палочка	1/1	1
Бюретка на 25 мл	1/1	1

Воронка для бюретки	1/1	1
Стеклянная воронка	1/1	1
Колба Эрленмейера на 100-250 мл	1/1	2
Пипетка Мора на 5 мл	1/1	1
Мерная пипетка на 5-10 мл	1/1	1
Мерный цилиндр на 20-50 мл	1/1	1
Мерная колба на 100 мл с резиновой пробкой	1/1	1

1. **Кровь** — жидкая подвижная соединительная ткань внутренней среды организма, которая состоит из жидкой среды — плазмы и взвешенных в ней клеток — форменных элементов: клеток лейкоцитов, постклеточных структур (эритроцитов) и тромбоцитов (кровяные пластинки). Кровь в своем составе содержит самые различные микроэлементы учавствующие в различных биохимических процессах в организме человека. Некоторые вещества, которые можно обнаружить в человеческой крови представлены у вас на столах в пронумерованных пробирках I-IV. В каждой пробирке находятся водные растворы солей, содержащих катионы из приведенного перечня: Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}. Причем в одной из пробирок находится два катиона, а в остальных – по одному катиону. Ни один из катионов не находится одновременно в нескольких пробирках даже в виде смеси с другим катионом.

1. С помощью имеющегося набора реактивов и оборудования идентифицируйте качественный катионный состав в пробирках I-IV.
2. Назовите 8 макроэлементов в человеческом организме.

2. *См. задание 2 старшей лиги.*

Решения

Теоретический тур

Младшая лига

1. 1. Единственными, удовлетворяющими условию задачи соседними элементами является сера – X и хлор – Y. Взаимодействие серы с хлором может приводить к образованию соединений ряда S_nCl_2, гидролиз которых описывается общим уравнением:

$$2S_xCl_2 + 2H_2O = SO_2 + (2x-1)S + 4HCl$$

Установим формулу соединения A_1:

$$\nu(S) = 0{,}155/32 = 4{,}844\cdot10^{-3} \text{ моль}$$

$$\nu(S_xCl_2) = 1/(32x+71) \text{ моль}$$

$$(2x-1)\cdot1/(32x+71) = 2\cdot4{,}844\cdot10^{-3}$$

x=1, следовательно, A_1 – дихлорид серы (SCl_2).

Установим формулу соединения A_2:

$$\nu(S) = 0{,}356/32 = 11{,}125\cdot10^{-3} \text{ моль;}$$

$$\nu(S_xCl_2) = 1/(32x+71) \text{ моль}$$

$$(2x-1)\cdot1/(32x+71) = 2\cdot11{,}125\cdot10^{-3}$$

x=2, следовательно, A_2 – дитиодихлорид (S_2Cl_2).

B – SO_2, C – HCl, D – SO_2Cl_2, E – H_2SO_4, F – H_2S.

2. Уравнения протекающих реакций:

$S + Cl_2 = SCl_2$ (реакция 1)

$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$ (реакция 2)

$2SCl_2 + 2H_2O = SO_2 + S + 4HCl$ (реакция 3)

$2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HCl$ (реакция 4)

$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ (реакция 5)

$2SO_2Cl_2 + 3S = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (реакция 6)

$SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + HCl$ (реакция 7)

$SCl_2 + H_2SO_4 = 2SO_2 + 2HCl$ (реакция 8)

$S_2Cl_2 + 3H_2SO_4 = 5SO_2 + 2HCl + 2H_2O$ (реакция 9)

$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$ (реакция 10)

$SCl_2 + H_2S = S_2Cl_2 + 2HCl$ (реакция 11)

$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$ (реакция 12)

$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$ (реакция 13).

3. Раствор серы в дитиодихлориде применяют для вулканизации каучуков в резины при низких температурах (холодная вулканизация).

4. $\nu(H_2S) = V_{р-ра} \times C = 0.1 \times 0.01 = 0.001$ моль

$$\nu(Cl_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101{,}3\cdot10^3 \times 97{,}8\cdot10^{-6}}{8{,}31\times298} = 0{,}004 \text{ моль}$$

$\nu(H_2S):\nu(Cl_2)$=1:4, значит, протекает реакция 13.

$\nu(H_2SO_4)=\nu(H_2S)=0{,}001$ моль.

$C(H_2SO_4)=\frac{0{,}001}{0{,}1}=0{,}01$ моль/л

$\nu(HCl)=2\nu(Cl_2)=8\nu(H_2S)=0{,}008$ моль.

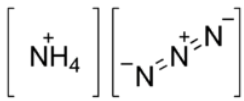
$C(HCl)=\frac{0{,}008}{0{,}1}=0{,}08$ моль

$\underset{0{,}08\,моль/л}{HCl} = \underset{0{,}08\,моль/л}{H^+} + Cl^-$ $\qquad$ $\underset{0{,}01\,моль/л}{H_2SO_4} = \underset{0{,}02\,моль/л}{2H^+} + SO_4^{2-}$

$[H^+]=0{,}02+0{,}08=0{,}1$ моль/л

$pH=-\lg[H^+]=-\lg 0{,}1=1$.

2. 1. Единственным соединением, удовлетворяющим всем условиям (включая устойчивость при комнатной температуре), является азид аммония – содержание водорода 6.71 %, две связи азот-азот в азид-анионе, при комнатной температуре устойчиво, в воде растворимо с нейтральной реакцией (аммиак и азидоводородная кислота практически равны по силе).



2. Реакция азида аммония с нитратом серебра приводит к осадку азида серебра AgN3:

$$AgNO_3 + NH_4N_3 \rightarrow AgN_3\downarrow + NH_4NO_3$$

Содержание азота в азиде серебра 28.03 %.

3. Азид натрия используется в подушках безопасности. При аварии азид натрия очень быстро разлагается с выделением большого объема азота, который надувает подушку безопасности.

4. 1 г азида аммония – 0.0167 моль. При его разложении образуется 1.148 л/22.4 л/моль = 0.0512 моль газов, таким образом, из 1 моль азида аммония образуется 3.066 моль газов. Азид аммония может разлагаться по следующим путям:

1) На элементы:

$$NH_4N_3 \rightarrow 2N_2 + 2H_2$$

2) Аммиак и продукты разложения азотистоводородной кислоты:

$$NH_4N_3 \rightarrow NH_3 + 0.5N_2 + 1.5H_2$$

Как видим, в первом случае из одного моль азида аммония образуется 4 моль газовой смеси, а во втором – 3 моль. Значение, получаемое экспериментальным путем, показывает, что азид аммония разлагается, главным образом, по второму пути и лишь незначительно – по первому.

5. Полагаем объем «гильзы» равным 1 $см^3$, массу «заряда» 0.3 г. Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона, предварительно переведя величины в более удобные для счета.

$$PV = \nu RT$$
$$3395 \cdot 0.001 = 0.015 \cdot 0.082 \cdot T$$
$$T = 2760\ K.$$

3. 1. X – K, Y – Na. Ионы K сосредоточены в клетках, а Na – в межклеточных жидкостях.

2. Na_2SO_4, $NaHCO_3$, NaF, NaBr, NaI , $Na_2S_2O_3$ и т.д.

3.

3.1. Сэр Гэмфри Дэви.

3.2. Z - KOH, W - NaOH Potassium – из поташа (K_2CO_3), sodium – из соды (Na_2CO_3)

3.3. $4KOH_{(ж)} = 4K_{(катод)} + O_2\uparrow_{(анод)} + 2H_2O$ (электролиз) или $4NaOH_{(ж)} = 4Na_{(катод)} + O_2\uparrow_{(анод)} + 2H_2O$ (электролиз)

4. $Na_2CO_3 + 2C = 2Na\uparrow + 3CO\uparrow$ при t° (здесь элемент Q – C (углерод))

5. $2KF + CaC_2 = CaF_2 + 2C + 2K\uparrow$ при t°

6. Реакции:

1. $2Na + O_2 = Na_2O_2$
2. $Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2$
3. $NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2\uparrow$ при t°
4. $Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$
5. $Na_2O + H_2O = 2NaOH$
6. $Na_2O_{(к)} + Al_2O_3 = 2NaAlO_2$ сплавление при t°
7. $Na_2O_2 + O_2 = 2NaO_2$
8. $2NaO_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O_2 + O_2$
9. $2NaO_2 + CO = Na_2CO_3 + O_2$
10. $2Na + 2NH_{3(ж)} = 2NaNH_2 + H_2$
11. $2Na + H_2 = 2NaH$
12. $NaH + H_2O = NaOH + H_2$
13. $NaOH + CO = HCOONa$

Na_2O_2 – A, Na_2O - B, $NaAlO_2$ - C, $NaNH_2$ - D, NaH - E, HCOONa - F, NaO_2 - G, Na_2CO_3 – H, NaOH - W

4. Реакция, опровергшая теорию витализма – это реакция превращения цианата аммония в мочевину. Значит, $Б_2 = (NH_2)_2CO$, $Б_5 = NH_4NCO$.

С учетом этого факта можно предположить, что вторая стадия в схеме синтеза $Б_1$, скорее всего, является гидролизом скелета мочевины, в результате которого получается CO_2 и производные аммиака. Тогда логично предположить, что вещество $Б_3$ содержит фрагмент мочевины, возможно с замещенными атомами водорода.

Итак, предположим, что состав $Б_4$ можно описать одной формулой $NH_{3-n}X_n$ (замещенный аммиак). Пусть его молярная масса равна M. Согласно данным масс веществ, если взять 1,648 г мочевины (то есть 0,02747 моль) при общем выходе 70% должно быть получено 1,019/M моль $Б_4$. Тогда $0{,}02747 \cdot 0{,}7 = 1{,}019/M$ или $M = 53{,}0$ г/моль.

Далее, если молярная масса группы X равна x, то 14+3-n+xn=53, или x=36/n+1. Для n=1 x=37; n=2 x=19; n=3 x=13. Осталось заметить, что X должен быть атомом одного элемента, потому что $А_4$ – простое вещество. Из трех предложенных вариантов самым вероятным является x=19 г/моль, то есть фтор. Тогда $Б_4=NHF_2$.

Можно провести расчет состава $Б_1$, исходя из масс. Так, если образовалось 1,019 г $Б_4$, то азота и фтора в нем содержится:

$$m(N) = \frac{14}{14+1+38} * 1{,}019 = 0{,}269 \text{ г}$$

$$m(F) = \frac{38}{38+14+1} * 1{,}019 = 0{,}731 \text{ г}$$

$$m(N) + m(F) = 1{,}000 \text{ г}$$

То есть в $Б_1$ содержится только азот и фтор (так как их общая масса равна массе $Б_1$), причем их мольное отношение равно 1:2 (как и в исходном соединении). А значит формула $Б_1$: $(NF_2)_x$. Из последнего уравнения синтеза $Б_1$ находим, что из двух молекул NHF_2 образуется одна молекула $(NF_2)_x$, отсюда x=2, и формула $Б_1$: N_2F_4.

Из проделанной работы следует, что простое вещество $А_4=F_2$.

Далее, единственная кислота, которую можно получить в одну стадию из фтора, это фтороводородная. Значит, $А_3=HF$.

Из цепочки получения $А_4$ осталось разобрать только вещество $Б_3$. Это замещенная мочевина, которая при гидролизе дает одну молекулу NHF_2. Если были бы фторированы оба атома азота, то получилось бы две молекулы, а значит один атом азота в мочевине был нетронут, а второй дважды фторирован. Значит, $Б_3=NH_2CONF_2$. Заметим, что иные соединения, например трифторзамещенная мочевина $NHFCONF_2$ не подходят в виду четко указанной в условии стехиометрии реакции фтора с мочевиной: 2:1, что соответствует дифторзамещенной мочевине.

Теперь заметим, что $M(А_1)=0{,}740M(Б_3)=71$. Это соединение азота со фтором (так как из условия качественный состав N_2F_4 и $А_1$ совпадает). Из возможных вариантов таких соединений остались только NF_3 и N_2F_2. По молярной массе подходит первое соединение. Отсюда $А_1=NF_3$.

Вещество $А_2$ – соль фтороводорода, то есть фторид. Поскольку при его электролизе образуется соединение азота, катион соли должен содержать азот. Наиболее типичным таким катионом является аммоний. Итак, $А_2=NH_4F$.

Из $А_5$ в одну стадию получается NH_4F. Значит, это либо аммиак, либо HF. Но HF уже зашифровано под другой буквой, а значит $А_5=NH_3$.

Реакции:

$3NH_4F=N_2+NF_3+6H_2$

$NH_3+3F_2=NF_3+3HF$

$Cu+2NF_3=CuF_2+N_2F_4$

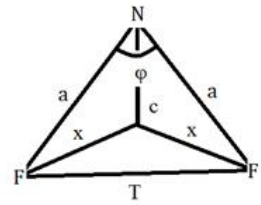
$NH_2CONH_2+2F_2=NH_2CONF_2+2HF$

$2NH_2CONF_2+H_2SO_4+2H_2O=(NH_4)_2SO_4+2CO_2+2NHF_2$

$2NHF_2+NaOCl=N_2F4+H_2O+NaCl$

2. Этого ученого зовут Фридрих Велер.

3. Итак, на рисунке буквой а обозначены связи азот-фтор (точнее, длина вектора дипольного момента этой связи). Т – расстояние между концами двух векторов (хотя всего вектора три, на данном этапе это не так важно). с – это проекция векторов на вертикальную ось, х – на горизонтальную. Нам также известен угол φ между двумя векторами, который равен 102,5 градуса.



Найдем Т по теореме косинусов: $T^2=2a^2-2a^2\cos\varphi$. Подставляем известные значения и находим, что Т=0,364Д (если а=0,234Д).

В треугольнике со сторонами х, х, Т тупой угол равен 120 градусов, потому что сумма трех таких равных углов составляет полную окружность (это видно, если построить пирамиду полностью). Значит, остальные углы в этом треугольнике равны 30 градусов. Теперь найдем х по теореме синусов: $x=T\cdot\sin30°/\sin120°=0{,}210$Д. Далее по теореме Пифагора находим $c^2=a^2-x^2=0{,}234^2-0{,}210^2$. Отсюда с=0,1032Д.

Осталось заметить, что сумма трех векторов дипольных моментов равна сумме трех горизонтальных и трех вертикальных проекций. Три горизонтальные проекции в сумме дают ноль (они лежат на х), а сумма трех вертикальных проекций равна $3\cdot0{,}1032=0{,}3096\approx0{,}310$Д. Значит, искомый дипольный момент равен 0,310Д.

4. (а) $SiH_4+2N_2F_4=SiF_4+2N_2+4HF$ или $SiH_4+2N_2F_4=H_2SiF_6+2N_2+2HF$

(б) $10Li+N_2F_4=2Li_3N+4LiF$

$$\Delta G=-RT\ln K=8687\ \text{Дж/моль}$$

$$\Delta S=(\Delta H-\Delta G)/T=250{,}0\ \text{Дж/(моль·К)}$$

5. Да, является.

А) $NONF_2$

Б) $NClF_2$

В) $CF_3–CF(NF_2)–CF_2(NF_2)$

5. 1. Соединение А имеет в составе три элемента, следовательно, В - бинарное. Так как при реакции с хлором и углеродом выделяется CO, значит В-оксид. Тогда $B\text{-}MO_n$, где n=0.5, 1, 3/2, 2, 5/2, 3, 7/2, путем подбора приходим к выводу, что **M - Ti, B - TiO_2**.

Коричнево-черное соединение D, которое выделяется при реакции соединения А с хлором и углеродом, скорее всего FeCl3, тогда, исходя из массовой доли, **A - $FeTiO_3$**.

2. Уравнения реакций:

1) $FeTiO_3+2HCl = FeCl_2+H_2O+TiO_2$;

2) $TiCl_4+2Mg = Ti+2MgCl_2$;

3) $2FeTiO_3+7Cl_2+6C = 2TiCl_4+2FeCl_3+6CO$;

4) $TiO_2+2Cl_2+2C = TiCl_4+2CO$;

Соединение **C - $TiCl_4$**. Из массовой доли можем определить, что соединение **E - TiB_2**. Тогда элемент **G - B, H - BCl_3, I - B_2O_3, J - B_4C.**

5) $2TiCl_4+4BCl_3+10H_2 = 2TiB_2+20HCl$;

6) $7Ti+B_2O_3+3B_4C = 7TiB_2+3CO$

7) $TiO_2+B_2O_3+10Na = 5Na_2O+TiB_2$;

Ответы: M - Ti; A - $FeTiO_3$; B - TiO_2; C - $TiCl_4$; D - $FeCl_3$; E - TiB_2; G - B; H - BCl_3; I - B_2O_3; J - B_4C.

3. Основное название минерала TiO_2 - **рутил**. Также имеет названия **анатаз и брукит.**

6. 1. $^{235}_{92}U \xrightarrow{^{1}_{0}n} {}^{135}_{52}Te \xrightarrow{\beta^-} {}^{135}_{53}I \xrightarrow{\beta^-} {}^{135}_{54}Xe \xrightarrow{\beta^-} {}^{135}_{55}Cs \xrightarrow{\beta^-} {}^{135}_{56}Ba$

2. $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{135}_{52}Te + {}^{98}_{40}Zr + 3{}^{1}_{0}n$

$\Delta m = 235{,}0493+1{,}0087 - (134{,}9165+97{,}9128+3\cdot 1{,}0087) = 0.2026$ а.е.м.

$Q = 0.2026 \cdot 931{,}5$ МэВ $= 188{,}7219$ МэВ $\approx 188{,}7$ МэВ

3. 1 г = 6,02•1023 а.е.м.

Если при 235 а.е.м. выделяется 188,7 МэВ, то при 1 г будет $4{,}83\cdot10^{23}$ МэВ. 1 МэВ = $1{,}6\cdot10^{-13}$ Дж, тогда $4{,}83\cdot10^{23}$ МэВ = $7{,}73\cdot10^{10}$ Дж = $2{,}15\cdot10^{4}$ кВт•ч.

m(C) = $7{,}73\cdot10^{10}$ Дж • 12/ 401000 Дж = $2{,}31\cdot10^{6}$ г = 2,31 т.

m(угля) = 2,31•100/75 = 3,08 т.

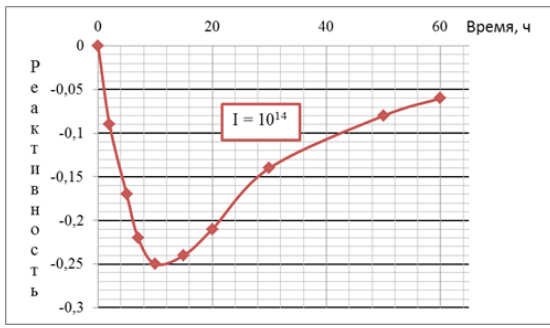
1 г урана выделяет столько же энергии сколько 3,08 т угля

4. $t = \frac{T_{1/2}}{ln2} ln\frac{1}{0.01} = 197$ лет;

1986+197 = 2183 год

В 2183 году 99% изотопа цезия распадется

5. График зависимости реактивности реактора от времени с момента остановки реактора:



Находим пересечение кривой со значением реактивности -0,1, следовательно, примерное время ожидания включения реактора около 40 часов.

Решения

Старшая лига

1. 1. Исходя из условий задачи и из того, что любая элементарная реакция имеет молекулярность от 1 до 3, можно сделать вывод, что n может быть равно либо 1, либо 2. Иначе молекулярность второй реакции превысит 3.

2. Обозначим текущие концентрации веществ A и P как C(A) и C(P). Начальную концентрацию A обозначим как C0(A). Так как в обеих реакциях из 1 моль A образуется 1 моль P, то общая концентрация веществ, равная C(A)+C(P), остается постоянной и равна исходной концентрации A. То есть $C(A)+C(P)=C_0(A)$, тогда $C(P)= C_0(A) - C(A)$.

Представим скорость образования вещества P как r:

$$\frac{dP}{dt} = r = k\mathrm{C(A)} + m(n+1)\mathrm{C(A)C(P)}^n - mn\mathrm{C(A)C(P)}^n = k\mathrm{C(A)} + m\mathrm{C(A)C(P)}^n$$
$$= k\mathrm{C(A)} + m\mathrm{C(A)}(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)})^n$$

На второй стадии при реакции 1 моль A тратится n моль P, но образуется (n+1) моль P, а потому суммарный результат соответствует образованию P с той же стехиометрией, что и в первой стадии.

Для нахождения максимума этого выражения можно приравнять нулю производную r по C(A):

$$\frac{dr}{dC(A)} = k + m\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^n - nm\mathrm{C(A)}\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^{n-1} = 0$$
$$k + 10000k\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^n - 10000kn\mathrm{C(A)}\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^{n-1} = 0$$
$$1 + 10000(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)})^n - 10000n\mathrm{C(A)}(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)})^{n-1} = 0$$

Далее подставляем $C_0(A)=0{,}01$M и n=1:

$$1 + 10000\times\big(0{,}01 - \mathrm{C(A)}\big)^1 - 10000\times\mathrm{C(A)}\big(0{,}01 - \mathrm{C(A)}\big)^0 = 0$$
$$1 + 100 - 10000\mathrm{C(A)} - 10000\mathrm{C(A)} = 0,$$
$$\mathrm{C(A)} = 101{:}\,20000 = 0{,}00505\ M = 5{,}05\ \text{ммоль/л}.$$

Замечание: полученное значение C(A) соответствует именно максимальному значению скорости образования P, так как при меньших A производная больше нуля, и при больших C(A) – меньше нуля. То есть скорость возрастает до максимального значения при C(A)=5,05 ммоль/л, а затем убывает.

3. $$r = k\mathrm{C(A)} + 10000k\mathrm{C(A)}\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^n =$$
$$= 5{,}05\times10^{-6} + 10\times5{,}05\times10^{-3}\times4{,}95\times10^{-3} = 2{,}550\times10^{-4}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\times\text{с}}$$

4. Исходя из условия, в этот момент времени C(A)=10-4 моль/л. Значит,

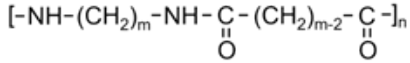
$$r = k\mathrm{C(A)} + 10000k\mathrm{C(A)}\big(\mathrm{C_0(A)} - \mathrm{C(A)}\big)^n = 10^{-5}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\times\text{с}}$$

5. Автокаталитическими реакциями являются, например, реакции окисления марганцовкой в кислой среде: здесь ионы Mn2+ катализируют эти реакции и образуются в ходе реакций в кислой среде. Верным ответом считается любая автокаталитическая реакция, например, окисление сульфита калия перманганатом калия в кислой среде:

$$2KMnO_4+5K_2SO_3+3H_2SO_4=6K_2SO_4+2MnSO_4+3H_2O$$

2. Из схемы понятно, что F относится к полиамидам. Также известно, что D и E обладают одинаковым количеством атомов углерода. Так как A полиамид, то E – двухосновная кислота. Таким образом:

1 моль NaOH реагирует с 0,5 моль кислоты E. Если образовалось 0,5 моль кислоты E, то 113 г вещества F это 0,5 моль повторяющихся звеньев полиамида.



где m – число атомов углерода между аминогруппами.

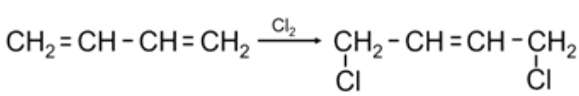
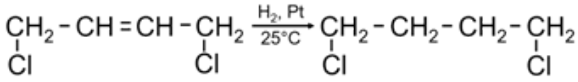
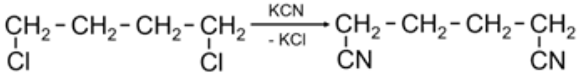
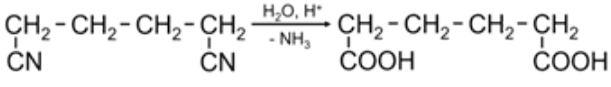
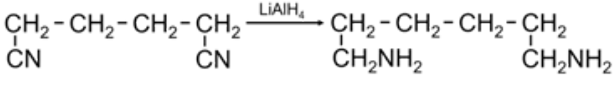
Составляем уравнение:

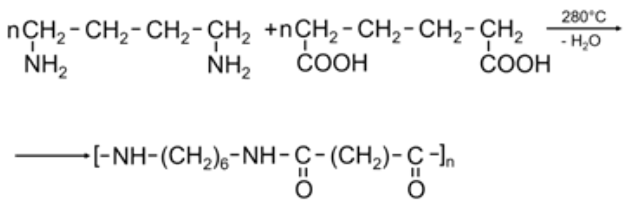
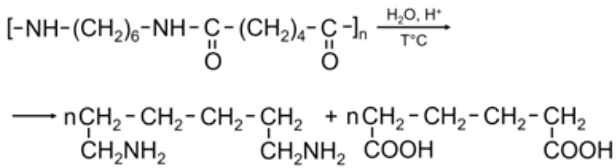
$$0.5(14n+14(n-2)+12\cdot2+16\cdot2+14\cdot2+2)=113$$

$$14n=84$$

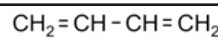
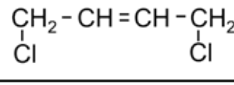
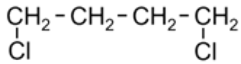
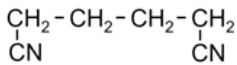
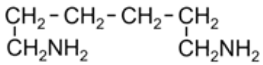
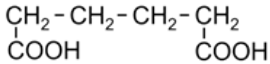
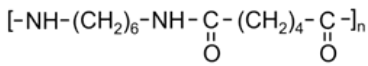
$$n=6$$

Следовательно вещество X это бутадиен-1,3.

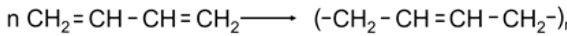
N	Уравнение
1	
2	
3	
4	
5	

6	
7	

2.

X	
A	
B	
C	
D	
E	
F	

3. Принимается любой правильный ответ. Пример ответа: бутадиеновый каучук. Свободнорадикальная полимеризация или с использованием металлоценовых катализаторов.



3. 1. С учетом условия задачи о наличии у соединения **A** в ароматической области спектра ЯМР ^{1}H (25 МГц) двух синглетов равной интегральной интенсивности можно сделать однозначный вывод о том, что в соединении **A** нитро группа находится в пара-положении по отношению

к гидроксильной. Кипячение **A** в HBr с учетом данных о молекулярной формуле соединения **B**, приводит к гидролизу метокси-группы в **A**.

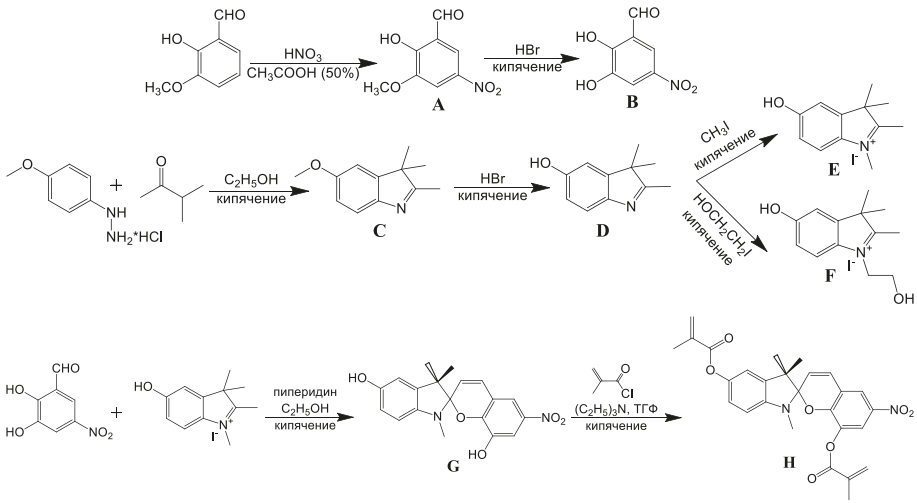
Реакция получения **C** – классический пример синтеза индола по реакции Фишера. Строение молекулы соединения **C** можно достоверно подтвердить данными о количестве и эквивалентности протонов в спектре ЯМР ^{1}H (25 МГц) для соединения **C**. Реакция получения **D** из **C** аналогична реакции получения **B** из **A**, что также можно понять из молекулярной формулы соединения **D**. Реакции получения **E** и **F** из **D** – классические реакции алкилирования индола **D** по атому азота, с получением соответствующих солей.

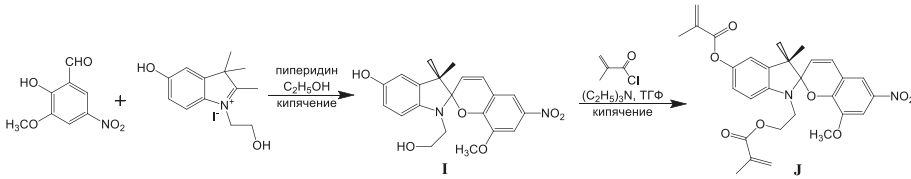
Реакции получения спиропиранов **G** и **I** – конденсация орто-гидрокси ароматического альдегида с гетеролитическим катионом, имеющим активную метиленовую группу, с образованием спиро-сочленения. Установить структуру спиропиранов **G** и **I** можно исходя из условий задачи:

А) «спиропираны – органические молекулы, состоящие из двух перпендикулярных друг другу ароматических фрагментов», «они способны «раскрываться» в мероцианиновую форму (с гетеролитическим разрывом связи C-O)»: можно определить форму спиро-сочленения

Б) «мероцианиновые формы соединений **G** и **I** могут иметь цис- или транс- конфигурацию», «для соединения **G** спектр ЯМР ^{1}H (25 МГц) содержит сигналы от протонов в ароматической области (7 протонов), от 2 групп неэквивалентных протонов (9 протонов) в алифатической области спектра, и от 2 протонов соответствующих гидроксильным группам»: можно установить наличие кратной связи в одном из фрагментов спиропирана и ее сопряжение с ароматической системой.

Реакции получения **H** и **J** – классические реакции ацилирования по гидроксильным группам.





2. Обозначим типы реакций:

Реакция получения **A**: нитрование ароматического соединения

Реакция получения **B**: гидролиз простого эфира

Реакция получения **C**: образование арилгидразона и его циклоконденсация (реакция Фишера)

Реакция получения **D**: гидролиз простого эфира

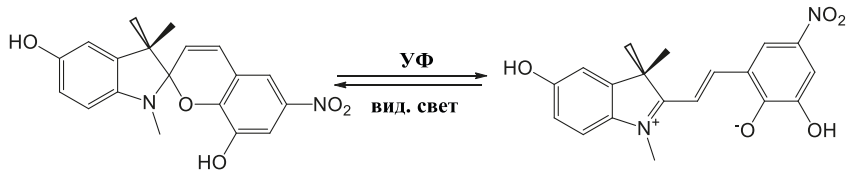
Реакция получения **E (F)**: алкилирование алкилгалогенидом по азоту

Реакция получения **G (I)**: конденсация орто-гидрокси ароматического альдегида с гетеролитическим катионом, имеющим активную метиленовую группу

Реакция получения **H (J)**: ацилирование хлорангидридом по гидроксильным группам

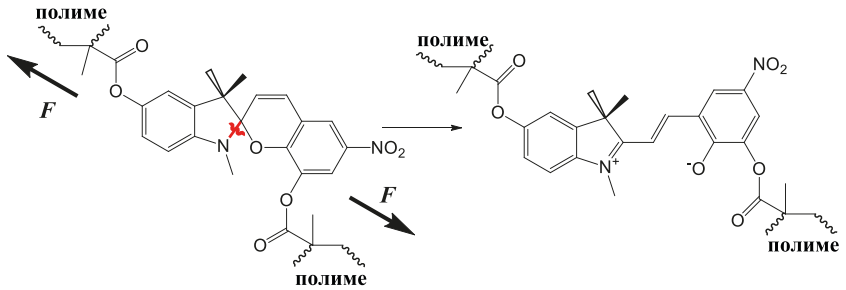
3. При УФ-облучении или механическом растяжении молекулы спиропирана (с разных сторон) происходит раскрытие спиро-сочленения с гетеролитическими разрывом C-O связи и образованием мероцианиновой формы.

Мероцианиновая форма, в отличие от спиропирановой, имеет полностью сопряженную π-систему с электронодонорными и электроноакцепторными группами, ввиду чего она способна в более значительной степени поглощать электромагнитное излучение в видимой области спектра – это и обуславливает появление окрашивания у мероцианиновой формы.

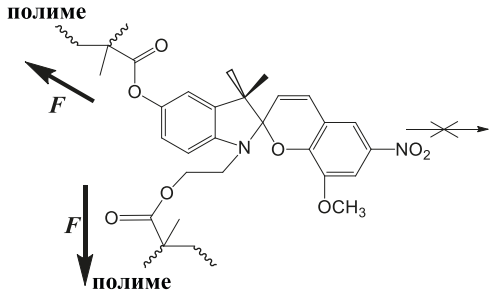


спиропирановая форма **мероцианиновая**

4. При растяжении полимера с включенным в его структуру спиропираном **H**, растяжение молекулы спиропирана идет с разных сторон и создает нагрузку на спиро-сочленение, которое относительно легко раскрывается и внутри полимера образуется окрашенная мероцианиновая форма.



Если же растягивать полимер с включенным в его структуру спиропираном J, то в таком случае растяжение молекулы спиропирана идет только по индольной части, и не несет нагрузки на спиро-сочленение. В таком случае растяжение не приводит к образованию мероцианиновой формы спиропирана в полимере.



5. Наиболее очевидная фундаментальная задача, которую решали ученые при создании композиции полимер-спиропиран – продемонстрировать возможность создания материалов, визуально реагирующих на применение к ним механического воздействия, что в дальнейшем может позволить более глубоко изучить эффекты от механического стресса и повреждения различных полимерных материалов, а также может обеспечить возможность проведения визуализированной оценки их целостности, выявления необходимости модификации для улучшения их качеств.

6. Материалы на основе фотохромных соединений в настоящее время применяются в качестве светофильтров переменной оптической плотности в средствах защиты глаз и приборов от светового излучения, в устройствах регистрации и обработки оптической информации и в лазерной технике. Наиболее близкий к жизни пример – так называемые очки «хамелеоны», которые темнеют в солнечную погоду на улице, а при отсутствии УФ-об-

лучения светлеют обратно. Другой практический пример – стекла шлемов пилотов военных самолетов, которые за доли секунды темнеют от УФ-излучения при ядерном взрыве и защищают пилотов от световой волны.

4. *См. задание 4 Младшая лига.*

5. 1. Уравнения реакций процесса Сольве:

1) $NaCl + NH_{3\neg} + CO_2 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3$

2) $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (t°C)

2. В водном растворе Na_2CO_3 происходит реакция:

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH$$

Поэтому pH раствора будет больше 7. В результате реакции образуется x моль OH^-

(C0-x) x x

CO32- + H2O = HCO3- + OH

$K = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x^2}{C_0 - x}$; если величина x достаточно мала по сравнению с C_0, то можно считать $[CO_3^{2-}] = C_0$ тогда

$x = \sqrt{KC_0}$. Теперь выразим K используя справочные данные.

$Ka_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$; $Ka_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$; $Kw = [OH^-][H^+]$

$K = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{[HCO_3^-]\,K_w}{[CO_3^{2-}][H^+]} = \frac{K_w}{Ka_2}$

Отсюда

$x = \sqrt{\frac{K_w}{Ka_2} C_0}$

а) $C_0 = 0{,}20$ М. Подставляя значения, получим x

$x = \sqrt{\frac{K_w}{Ka_2} C_0} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{4{,}7 * 10^{-11}} * 0{,}20} = 6{,}5 * 10^{-3}$

$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg(6{,}5 * 10^{-3}) = 2{,}2$. $pH = 14 - pOH = 14 - 2{,}2 = 11{,}8$.

Запишем константу равновесия этой реакции:

(В этом случае решение квадратного уравнения приведет к аналогичному ответу. Использование упрощенной формулы объясняется еще и тем, что возникающий член Кх в квадратном уравнении становится пренебрежимо малым по сравнению с членом KC_0, что его можно просто отбросить из уравнения).

b) C_0 = 0,01 М. Решим квадратное уравнение

$K = \frac{x^2}{C_0 - x}$; $x^2 + Kx - KC_0 = 0$

$D = K^2 + 4KC_0$; $K = \frac{K_w}{Ka_2} = \frac{1*10^{-14}}{4{,}7*10^{-11}} = 2{,}1 * 10^{-4}$

$D = (2{,}1 * 10^{-4})^2 + 4 * 2{,}1 * 10^{-4} * 0{,}01 = 8{,}4 * 10^{-6}$

$\sqrt{D} = 2{,}9 * 10^{-3}$

$x_1 = \frac{-K + \sqrt{D}}{2} = \frac{-2{,}1*10^{-4} + 2{,}9*10^{-3}}{2} = 1{,}3 * 10^{-3}$;

$x_2 = \frac{-K - \sqrt{D}}{2} = \frac{-2{,}1*10^{-4} - 2{,}9*10^{-3}}{2} = -1{,}6 * 10^{-3}$, очевидно, что этот корень не подходит. Итак,

$x = 1{,}3 * 10^{-3}$

pOH = - lg$(1{,}3 * 10^{-3})$ = 2,9. pH = 14 – 2,9 = 11,1.

(Здесь нельзя пренебречь членом Kx в квадратном уравнении, поэтому использование упрощенной формулы даст неправильный ответ)

c) Найдем концентрации после смешения

$$[HCO_3^{2-}] = \frac{C(NaHCO3)*V_1}{V_1+V_2} = 0{,}0125 \text{ М}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{C(Na2CO3)*V_2}{V_1+V_2} = 0{,}1500 \text{ М}$$

В растворе протекают реакции

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_{3-} + OH$$
$$HCO_{3-} + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$$

$Ka_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]}$; отсюда выразим $[H^+]$

$[H^+] = Ka_2\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$; pH = -lg$[H^+]$= -lg Ka_2+lg$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$;

pH = -lg $(4{,}7 * 10^{-11})$ + lg $\frac{0{,}1500}{0{,}0125}$ = 11,4

3. pH буферного раствора не зависит от разбавления, поскольку

pH = -lgKa_2+lg$\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$; фигурирует только отношение концентраций компонентов буферного раствора.

4. Изменение окраски лакмусовой бумажки может говорить о том, что X представляет собой карбонат/гидрокарбонат аммония, поскольку происходит выделение аммиака при нагревании раствора. При титровании с фенолфталеином протекает реакция только карбонат-иона до гидрокарбоната

$$CO_3^{2-} + H^+ = HCO_{3-}$$

Отсюда можно найти количество вещества CO_3^{2-}

$$n(CO_3^{2-}) = C_{HCl} V_1 = 0{,}10 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-3} = 6{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

При титровании с метиловым оранжевым протекает реакция

$$HCO_{3-} + H^+ = H_2O + CO_2$$

Причем оттитровывается в том числе и гидрокарбонат, который образовался в ходе титрования с фенолфталеином. Поэтому количество вещества HCO_{3-} в исходном растворе будет равно

$$n(HCO_{3-}) = C_{HCl}(V_2 - V_1) = 0{,}10\ (10{,}7 - 6{,}5) \cdot 10^{-3} = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Есть два случая

I) $NaHCO_3$ Na_2CO_3 NH_4HCO_3

II) $NaHCO_3$ Na_2CO_3 $(NH_4)_2CO_3$

В первом случае $n(HCO_{3-}) = n(NaHCO_3) + n(NH_4HCO_3) = a + b$

Масса навески равна

$$m=n(NaHCO_3)M(NaHCO_3)+n(Na_2CO_3)M(Na_2CO_3)+n(NH_4HCO_3)M(NH_4HCO_3)=$$
$$= 84a + 79b + 0{,}0689 = 0{,}1$$

Решаем систему уравнений

$$84a + 79b + 0{,}0689 = 0{,}1$$
$$a+b = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$$

Выразим b из второго уравнения и подставим в первое:

$$84a + 79(4{,}2 \cdot 10\text{-}4 - a) = 0{,}0311$$
$$5a + 0{,}0332 = 0{,}0311$$

$a = -4{,}2 \cdot 10^{-4}$ очевидно это решение не имеет смысл, поэтому X представляет собой $(NH_4)_2CO_3$

Во втором случае $n(CO_3^{2-}) = n(Na_2CO_3) + n((NH_4)_2CO_3) = c + d$

Масса навески равна

$$m=n(NaHCO_3)M(NaHCO_3)+n(Na_2CO_3)M(Na_2CO_3)+n((NH_4)_2CO_3)M((NH_4)_2CO_3)=$$
$$= 0{,}0353 + 106c + 96d$$

Решаем систему уравнений

$$0{,}0353 + 106c + 96d = 0{,}1$$
$$c + d = 6{,}5 \cdot 10^{-4}$$

Выразим d из второго уравнения и подставим в первое:

$$106c + 96(6{,}5 \cdot 10^{-4} - c) = 0{,}0647$$
$$10c + 0{,}0624 = 0{,}0647$$
$$c = 2{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$
$$d = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Подставим эти значения и убедимся, что m = 0,1 г

5. $w(NaHCO_3) = \frac{84*4,2*10^{-4}}{0,1} 100\% = 35,3\%$

$w(Na_2CO_3) = \frac{106*2,3*10^{-4}}{0,1} 100\% = 24,4\%$

$w((NH_4)_2CO_3 = \frac{96*4,2*10^{-4}}{0,1} 100\% = 40,3\%$

6. Раствор имеет pH больше 7, поэтому возможно протекание реакции

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$

что обусловливает изменение окраски бумажки.

6. *См. задание 6 Младшая лига.*

Содержание

Предисловие 3

Туймаада-2006 5

Задачи 5

Решения 8

Туймаада-2007 16

Задачи 16

Решения 20

Туймаада-2008 26

Задачи 26

Решения 33

Туймаада-2009 41

Задачи 41

Решения 52

Туймаада-2010 64

Задачи 64

Решения 73

Туймаада-2011 85

Задачи 85

Решения 91

Туймаада-2012 96

Задачи 96

Решения 107

Туймаада-2013 125
Задачи 125
Решения 139
Туймаада-2014 149
Задачи 149
Решения 169
Туймаада-2015 189
Задачи 189
Решения 209
Туймаада-2016 232
Задачи 232
Решения 252

Задания по химии

(Часть II)
2006 - 2016

Учебно-методическое пособие

Иванова *Зинаида Степановна,*

Соколова *Марина Дмитриевна,*

Спиридонов *Александр Михайлович,*

Кузнецов *Артем Александрович,*

Игнатьева *Лидия Афанасьевна*

Редактор:
Охлопкова *Айталина Алексеевна*

Подписано в печать 09.01.2016. Формат 60x84 1/16. Гарнитура Charter.
Печать трафаретная. Усл. п.л. 17 Тираж 250 экз.

Изд-во ГАУ ДО РС(Я) «Малая академия наук РС(Я)»
Отпечатано в типографии ИРО и ПК имени С.Н. Донского-II,
677000, г. Якутск, пр. Ленина, 3. Тел: 42-46-01