

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1

В 1813 году немецкий минеролог Ф. Г. Гаусман исследовал удивительно красивый минерал и предложил ему название – родохрозит (синонимы: малиновый шпат, роза инков). Родохрозит имеет плотность $3,3-3,7 \text{ г/см}^3$, твердость: $3,5-4$, окраску – розовую, оранжево-розовую, малиновую (окраска в порошке – белая). Минерал практически нерастворим в холодной и горячей воде, но быстро растворяется в горячей соляной кислоте (с сильным вскипанием). При растворении 25 г родохрозита в 100 г 20 %-ной соляной кислоты образуется 115,4 г практически бесцветного раствора. При прокаливании навески родохрозита на воздухе образуется темно-серый порошок (потеря массы составляет 33,65 %). Если прокалывание провести в потоке азота, окраска остатка будет черная со стальным отливом, а потеря массы составляет 38,28 %.

1. Определите состав родохрозита. Установите состав продукта прокалывания родохрозита на воздухе.
2. Напишите уравнения реакций растворения и термического разложения родохрозита.
3. Выберите пять реагентов, при добавлении которых к раствору, полученному растворением родохрозита в соляной кислоте, будут образовываться осадки. Запишите уравнения реакций, происходящих при этом. Если сможете, приведите окраску осадков.
4. Предложите способ лабораторного получения родохрозита. (Уравнения реакций). Обоснуйте выбор реагентов.

Задача 9-2

В 1928 г был открыт довольно редкий минерал **нахколит**. В России он был найден на Кольском полуострове (гора Аллуайв). Геологическое описание: «Бесцветный до белого, иногда серый или цвета буйволиной кожи в зависимости от примесей. Цвет черты бесцветный или белый. Твердость 2,4. Плотность $2,21-2,16 \text{ г/см}^3$ (вычисленная). Образует пористые массы, корки, примазки, выцветы, рыхлые хрупкие (самопроизвольно крошащиеся) агрегаты. Растворяется в воде. Встречается смешанный с **троной**, **термонатритом** и **тенардитом**.»

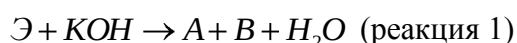
При растворении в 100 г холодной воды (20°C) 8 г порошкообразного **нахколита** получается 7,4%-ный раствор, при растворении в 100 г горячей воды ($> 60^\circ\text{C}$) того же количества **нахколита** образуется 4,77%-ный раствор. И холодный, и горячий растворы дают с избытком раствора хлорида кальция одинаковое количество осадка белого цвета (4,75 г).

1. Определите качественный и количественный состав **нахколита**. Ответ подтвердите расчетами.

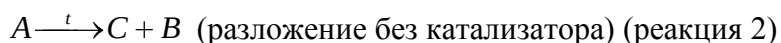
2. Напишите уравнения реакций растворения **нахколита** в горячей воде (1) и при добавлении раствора хлорида кальция к холодному (2) и горячему раствору (3).
3. Напишите уравнения реакций получения синтетического аналога **нахколита** (один промышленный процесс и один лабораторный способ).
4. Напишите состав сопутствующих **нахколиту** минералов: троны, термонатрита, тенардита.
5. Какова Ваша версия о происхождении названия минерала **нахколита**?

Задача 9-3

Схема получения некоторой кислородсодержащей соли С:



А – кислородсодержащая малорастворимая при комнатной температуре соль.



Вещество В не содержит кислорода, Э – простое вещество, образованное неметаллом. Если А нагревать в присутствии катализатора, то среди твердых продуктов реакции будет только В. (реакция 3)

1. Определите формулу простого вещества Э и соединений А, В и С. Напишите уравнения реакций 1, 2 и 3. Ответ качественно обоснуйте.
2. Реакция 2 практически осуществима только для Э. Можно получить соединения С1 и С2, исходя из Э1 и Э2. Соединения С1 и С2 содержат соответствующие элементы (Э1 и Э2) в той же степени окисления, что и Э в соединении С.
 - а) При получении С1 в реакции 1 используют Э1, а в реакции 2 на щелочной раствор вещества А1 действуют Э3.
 - б) Для получения С2 в реакции 1 используют Э2 и вместо KOH берут Ba(OH)₂. В реакции 2 образуются два простых вещества.

Э1, Э2 и Э3 – простые вещества, образованные элементами той же главной подгруппы, что и Э.

Определите простые вещества Э1, Э2 и Э3, соединения А1, С1 и С2. Приведите уравнения реакций получения С1 и С2 из Э1 и Э2 (четыре уравнения).
3. При добавлении H₂SO_{4конц} к твердому А образуется парамагнитный газ D, внешне неотличимый от Э. Установите состав вещества D. Ответ качественно обоснуйте. Составьте уравнения реакции.

4. Какие гидроксиды одновалентных металлов, (кроме KOH) можно практически использовать для получения соли С? Приведите две формулы.

Задача 9-4

Два неизвестные вещества А и Б содержат в своем составе один и тот же элемент Х, причем в веществе А массовая доля Х равна 19,17%, а в веществе Б – 37,77%. Оба вещества растворимы в воде, причем водный раствор А окрашивает лакмус в красный цвет, а раствор вещества Б – в синий. При действии на А и Б водным раствором ацетата стронция наблюдается выпадение белого осадка L или L', нерастворимого в кислотах. При приливании к водному раствору Б водного раствора А выпадает белый осадок Z, не содержащий элемента Х. Известно, что в состав А и Б входят только элементы малых периодов.

Определите элемент Х, вещества А, Б, L, L' и Z. Напишите уравнения всех реакций.

Задача 9-5

Термохимия газосварки

Температура ацетиленово-кислородного пламени очень высока. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металлов.

1. Рассчитайте максимальную температуру пламени при полном сгорании ацетилена с необходимым количеством воздуха.
2. Какова будет максимальная температура пламени, если вместо ацетилена использовать метан?
3. Как изменятся а) скорость реакции горения и б) температура пламени (качественно, без расчёта), если для сжигания газов вместо воздуха использовать чистый кислород? Объясните свой ответ.
4. Будет ли реальная температура пламени больше или меньше расчётной? Объясните свой ответ.

Считайте, что воздух состоит из 20 объёмных % O_2 и 80 объёмных % N_2 , а температура зажигания равна $25^\circ C$. Используйте следующие средние значения теплоёмкостей C_p : $56 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$ для CO_2 , $47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$ для $H_2O (г)$ и $34 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K^{-1}$ для N_2 . Теплоты образования при 298 К приведены в таблице.

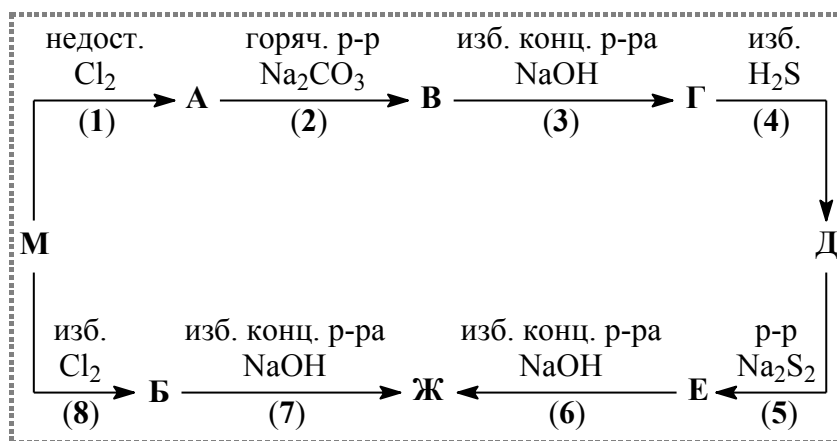
Вещество	$Q_{обр},$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
----------	---

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	-227.4
$\text{CH}_4(\text{г})$	74.6
$\text{CO}_2(\text{г})$	393.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	241.8

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

На предложенной схеме представлены превращения неорганических соединений **А–Ж**, содержащих в своем составе простое кристаллическое вещество **М** с металлическим блеском.



Известно, что массовое содержание **М** в соединении **А** в 1,311 раза больше, чем в **Б**.

- О каком простом веществе **М** идет речь в условии задания? Свой ответ подтвердите соответствующими расчетами.
- Определите вещества **А–Ж** и напишите уравнения реакций (1 – 8), приведенных на схеме.
- При растворении соединения **А** в воде образуется белый мутный раствор, содержащий мелкие частицы соединения **З**, состоящего из трех элементов в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Каков состав соединения **З**? Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении **А** в воде. Как можно избежать образование **З** при приготовлении раствора **А**?
- Соединение **Б** представляет собой бесцветную «дымящую на воздухе» жидкость. Напишите уравнение реакции, объясняющей появление «дыма» на воздухе из жидкости **Б**.

Задача 10-2

При нагревании 9,72 г серебристо-белого металла X_1 с 60,0 г твердого гидроксида натрия был получен однородный расплав и выделилось 13,0 л газа (объем измерен при 20,4°C и атмосферном давлении) (реакция 1). Расплав содержит два соединения элемента X , а именно X_2 и X_3 в эквимольных количествах. Оба эти вещества имеют одинаковый качественный состав, причем X_2 содержит 13,1% (масс.) элемента X . При обработке расплава

избытком насыщенного раствора хлорида аммония образуется белый осадок (уравнения реакций 2-4), который при сильном прокаливании на воздухе дает 18,36 г белого порошка X_4 (уравнение 5).

1. Определите элемент X .
2. Определите формулы веществ X_1 , X_2 , X_3 , X_4 .
3. Запишите уравнения всех реакций.
4. Опишите строение соединений X_2 и X_3 , если известно, что элемент X в них имеет координационное число 4.

Задача 10-3

Работая в своей лаборатории в течение многих лет, биолог наконец-то выделил новый вид бактерий. К сожалению, эти бактерии оказались очень чувствительными к кислотности среды, в которой они находились, и погибали при $pH < 6$ или $pH > 8$. Поэтому биолог обратился к своему другу химику, чтобы тот помог ему сохранить бактерии. Химик знал, что кислотнo-основные буферные растворы способны поддерживать примерно постоянное значение pH при добавлении некоторого количества (иногда значительного) сильной кислоты или основания. Буферные растворы можно приготовить несколькими способами: путем смешения слабой кислоты и ее однозамещенной соли, кислой соли, содержащей один ион водорода и средней соли этой же кислоты или двух кислых солей, отличающихся степенью замещения ионов водорода на единицу. Биолог приготовил для химика так называемый фосфатный буферный раствор. Для этого он растворил в воде NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Общая концентрация натрия в полученной смеси составила 0,28 М, фосфора – 0,16 М, а pH смеси был равен 7,68. Биолог поместил в буферный раствор свои бактерии, и друзья распрощались.

Однажды нерадивый помощник биолога случайно опрокинул склянку с раствором соляной кислоты прямо в сосуд с бактериями в фосфатном буфере. Таким образом, в бактериальную среду в буфере попал раствор HCl с $pH = 1,7$. Объем попавшего в сосуд с бактериями раствора HCl оказался равен объему бактериальной среды.

1. На сколько единиц изменился pH смеси после попадания в нее HCl ? Погибнут ли бактерии?
2. На сколько единиц изменился бы pH после попадания в бактериальную среду такого же объема раствора HCl , если бы бактерии были не в буферном растворе, а в воде ($pH = 7$)? Погибли бы бактерии в этом случае?

3. Объясните, на чем основано свойство буферных растворов поддерживать значение рН постоянным при добавлении сильной кислоты или основания?
4. Известно, что значение рН буферной смеси в известных пределах практически не зависит от разбавления. С чем это связано?
5. Напишите уравнения тех процессов, которые преимущественно протекают при растворении твердого дигидрофосфата натрия в воде. Укажите, какие из этих процессов являются обратимыми, а какие практически нет.
6. Не проводя расчетов, расположите следующие буферные смеси в порядке возрастания их рН:
 NaHCO_3 (0,1 М)/ Na_2CO_3 (0,5 М)
 NaH_2PO_4 (0,5 М)/ Na_2HPO_4 (0,5 М)
 NaHCO_3 (0,1 М)/ Na_2CO_3 (0,1 М)
 H_3PO_4 (0,5 М)/ NaH_2PO_4 (0,5 М)
 H_3PO_4 (0,1 М)/ NaH_2PO_4 (0,5 М).
7. Получится ли буферный раствор, если смешать равные объемы 0,1 М H_3PO_4 , 0,2 М Na_3PO_4 и 0,3 М HCl ? Поясните Ваш ответ.

Задача 10-4

Равновесия гидрирования и дегидрирования

В закрытую вакуумированную колбу при температуре 200 °С ввели водород и пары бензола в объёмном соотношении 4 : 1. Давление в колбе составило 300 мм рт. ст. Затем в колбу внесли платиновый катализатор, и после окончания реакции давление при этой же температуре уменьшилось до 200 мм рт. ст. Массовая доля углерода и водорода в продукте реакции такая же, как и в этилене.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей в колбе.
2. Найдите парциальные давления всех веществ, находящихся в колбе после реакции, и рассчитайте: а) равновесный выход реакции, б) константу равновесия K_p реакции гидрирования бензола, выраженную через парциальные давления в барах (1 бар = 750 мм рт. ст.).
3. Как изменятся: а) константа равновесия и б) выход реакции, если при тех же условиях в колбу ввести в два раза большие количества водорода и бензола? Кратко объясните.
4. Как изменятся: а) константа равновесия и б) равновесный выход реакции, если при тех же условиях использовать не платиновый, а никелевый катализатор? Кратко объясните.
5. В колбу ввели некоторое количество циклогексана при 200 °С и внесли катализатор. После установления равновесия давление увеличилось на 150 мм рт. ст. Чему равны

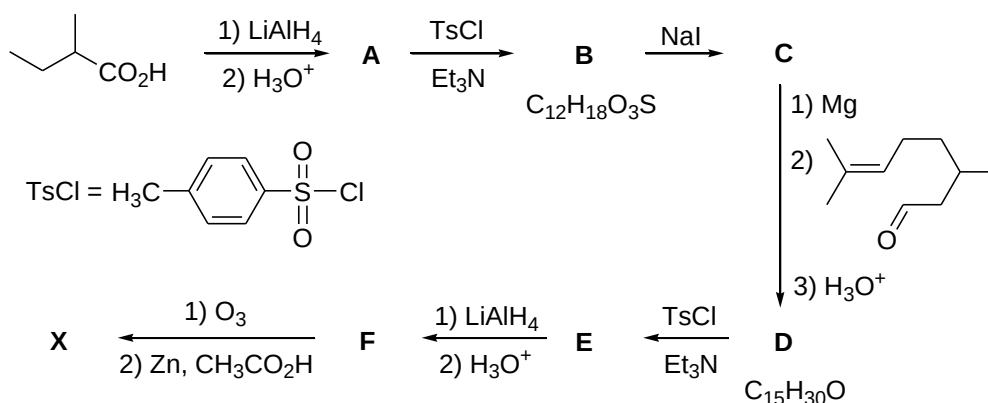
парциальные давления бензола и водорода в равновесной смеси? Каково было начальное давление циклогексана?

Задача 10-5

В 1980 г. было обнаружено, что самцы красного мучного жука *Tribolium castaneum* производят 4,8-диметилдеканаль (X), запах которого указывает другим жукам «место сбора» (например, место обилия пищи).

1. Напишите структурную формулу 4,8-диметилдеканола.
2. Сколько стереоизомеров существует для этого соединения?

Как именно жуки синтезируют 4,8-диметилдеканаль, неизвестно. Но недавно был предложен синтез стереоизомеров этого соединения из природных соединений (цитронеллала и 2-метилмасляной кислоты) согласно следующей схеме:



3. Расшифруйте данную схему, написав структурные формулы соединений A – F.

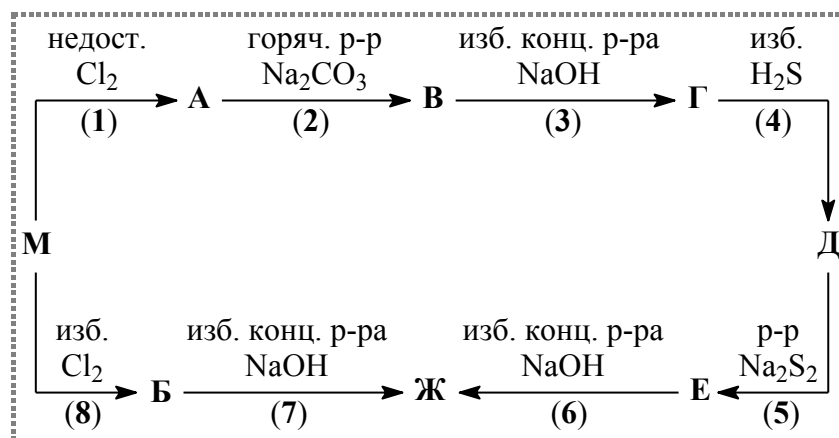
Первоначально считалось, что жуки производят это соединение в виде единственного стереоизомера, в котором все хиральные центры имеют *R*-конфигурацию, поскольку этот изомер показывал такую же активность, как природный феромон. Однако позднее было найдено, что *T. castaneum* производят это соединение в виде смеси стереоизомеров, причем (4*R*,8*S*)-изомер сам по себе не проявляет какой-либо активности, однако его смесь с (4*R*,8*R*)-изомером состава 1 : 4 в 10 раз более активна, чем чистый (4*R*,8*R*)-изомер.

4. Укажите абсолютную конфигурацию цитронеллала и 2-метилмасляной кислоты, которые нужно использовать для получения (4*R*,8*R*)-диметилдеканола и (4*R*,8*S*)-изомера.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

На предложенной схеме представлены превращения неорганических соединений **А–Ж**, содержащих в своем составе простое кристаллическое вещество **М** с металлическим блеском.



Известно, что массовое содержание **М** в соединении **А** в 1,311 раза больше, чем в **Б**.

1. О каком простом веществе **М** идет речь в условии задания? Свой ответ подтвердите соответствующими расчетами.
2. Определите вещества **А–Ж** и напишите уравнения реакций (1 – 8), приведенных на схеме.
3. При растворении соединения **А** в воде образуется белый мутный раствор, содержащий мелкие частицы соединения **З**, состоящего из трех элементов в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Каков состав соединения **З**? Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении **А** в воде. Как можно избежать образования **З** при приготовлении раствора **А**?
4. Соединение **Б** представляет собой бесцветную «дымящую на воздухе» жидкость. Напишите уравнение реакции, объясняющей появление «дыма» на воздухе из жидкости **Б**.

Задача 11-2

Путешествуя по Вселенной, Вы попали на далекую планету Протоляндия, где были схвачены стражей короля планеты, которого зовут Бренстед-Лоури. Все жители планеты безоговорочно верят в протолитическую теорию Бренстеда-Лоури. Отпустить Вас могут только в том случае, если Вы пройдете испытание на знание основных постулатов теории и покажете

умение использовать ее для решения задач. Вам необходимо ответить на перечисленные ниже вопросы.

1. Что такое кислота согласно теории Бренстеда-Лоури?
2. Что такое основание согласно теории Бренстеда-Лоури?
3. Что называют сопряженными кислотой и основанием?
4. Какими выражениями определяются константа кислотности и константа основности?
5. Что такое ионное произведение воды (константа автопротолиза воды)?
6. Как связаны константа кислотности кислоты и константа основности сопряженного ей основания?
7. Что такое pH?
8. В водном растворе смешаны серная и соляная кислоты (такую смесь используют для растворения некоторых руд). Смесь имеет pH 0,00. После разбавления в 100 раз pH смеси составил 1,92. Известно, что константа основности сульфат-иона $K_b = 8,33 \cdot 10^{-13}$.

Найдите концентрации (моль/л) кислот в исходном растворе.

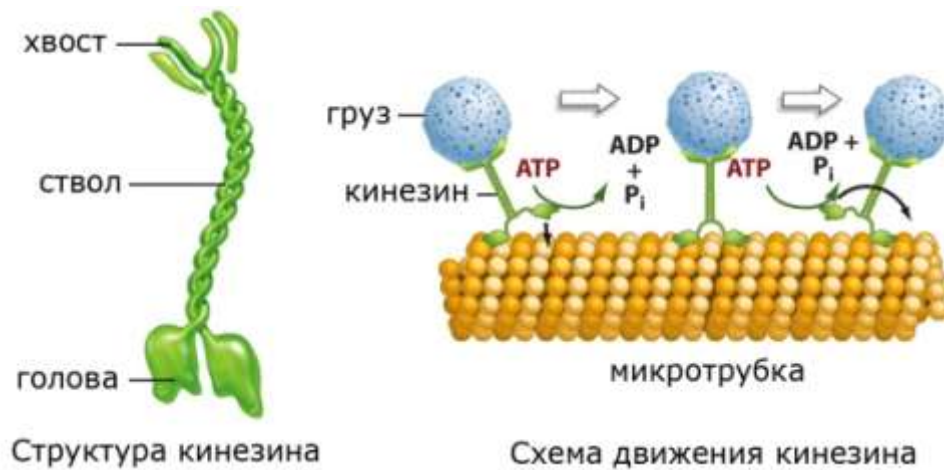
Какое значение будет иметь pH, если разбавленный в 100 раз раствор кислот разбавить еще в 100 раз?

Какие значения pH имел бы раствор с исходным значением pH 0,00 после разбавления в 100 и 10000 раз, если бы он содержал только соляную кислоту?

Задача 11-3

Термодинамика и кинетика молекулярных моторов

Молекулярные моторы используются клетками для транспортных целей – переноса клеточных компонентов из одной части клетки в другую. Это – очень эффективные нанороботы, работающие на «экологически чистом» топливе – АТФ (на рис. АТР). Один из важнейших молекулярных моторов – белок кинезин, который передвигается по микротрубочкам, состоящим из другого белка – тубулина. Кинезин представляет собой фермент, АТФазу, ускоряющий гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ). Энергия Гиббса гидролиза ($\Delta G = -53$ кДж/моль) частично переходит в механическую энергию движения кинезина.



1. Напишите уравнение гидролиза АТФ в ионном виде, считая, что все фосфатные остатки в АТФ и в органическом продукте гидролиза полностью ионизованы.

2. Длина шага кинезина составляет 8 нм. На каждом шаге гидролизуется одна молекула АТФ, и белок развивает силу 5 пН. Рассчитайте КПД молекулярного мотора, то есть отношение производимой работы к теоретически возможной.

Микротрубка макроскопической длины была помещена в раствор свободного кинезина $P_{\text{своб}}$, и в растворе установилось динамическое равновесие между свободным кинезином и кинезином, связанным с трубкой $P_{\text{связ}}$:

$$P_{\text{связ}} \rightleftharpoons P_{\text{своб}} + \Omega,$$

где Ω – свободный центр связывания (сайт) на поверхности трубки. Это равновесие характеризуется термодинамической константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[P_{\text{своб}}] \Theta_0}{\Theta_{\text{связ}}},$$

где Θ_0 – доля свободных сайтов на поверхности трубки, $\Theta_{\text{связ}}$ – доля сайтов, занятых молекулами кинезина.

3. Предположите, как зависит константа связывания от температуры. Кратко обоснуйте.

4. Определите долю занятых сайтов в растворе с концентрацией свободного кинезина 50 нМ, если $K_d = 0.4$ мкМ.

Скорость движения кинезина прямо пропорциональна скорости гидролиза АТФ в этом белке, которая зависит от концентрации АТФ в растворе:

$$v = \frac{v_{\max} [\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]}$$

$v_{\max}$ – предельная скорость при очень большой концентрации АТФ, K_M – константа, которая не зависит от концентрации АТФ.

5. Изобразите (качественно) график зависимости скорости движения V кинезина по трубке от концентрации АТФ. Найдите максимальную скорость движения кинезина, если при $[\text{АТФ}] = 4$ мкМ она составляет 400 нм/с, а константа $K_M = 6$ мкМ. Начиная с какой концентрации АТФ в растворе скорость будет отличаться от максимальной не больше, чем на 1%?

6. Сколько молекул АТФ гидролизует каждую секунду на одной молекуле кинезина при максимальной скорости молекулярного мотора?

Дополнительная информация:

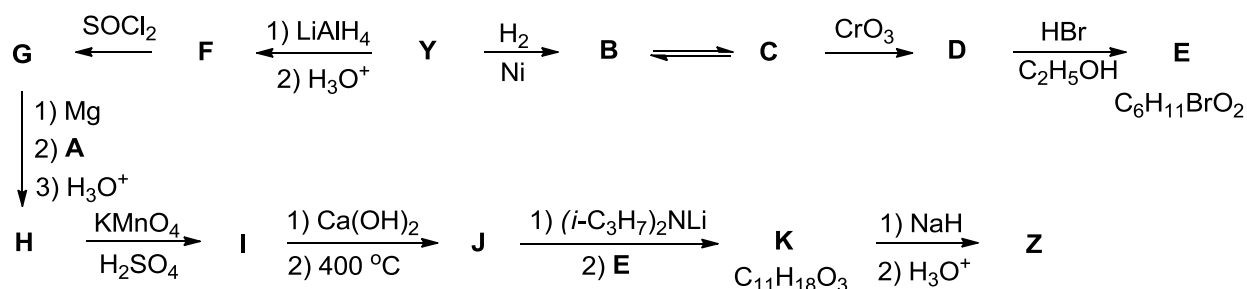
- 1) максимальная работа, производимая за счёт химической реакции, равна убыли энергии Гиббса;
- 2) масштабные приставки к единицам физических величин:
мк – микро (10^{-6}), н – нано (10^{-9}), п – пико (10^{-12}).

Задача 11-4

В вакуумированную ампулу поместили смесь 1,12 л (н. у.) углеводорода неразветвленного строения **X** с кислородом в стехиометрическом соотношении, достаточном для полного сгорания **X**. После сжигания смеси и охлаждения до 0 °С образовалось 4,5 г H_2O , а давление в ампуле уменьшилось в 1,583 раза по сравнению с давлением до начала реакции. При восстановительном озонировании углеводорода **X** образуются соединение **Y**, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, и соединение **A** в мольном соотношении 1 : 2.

1. Расшифруйте структурные формулы **X**, **Y** и **A**, подтвердив ответ расчетом.

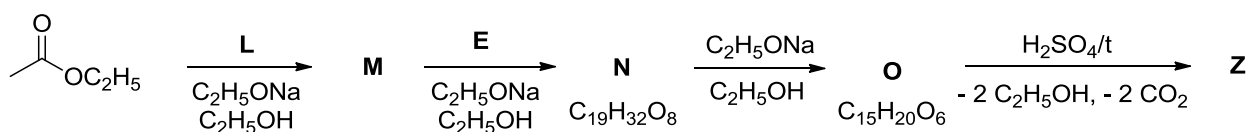
Из **Y** и **A** по приведенной ниже схеме получили хиральное соединение **Z**, которое, согласно спектрам ЯМР, содержит 5 типов атома углерода в соотношении 2 : 2 : 2 : 2 : 1.



2. Напишите структурные формулы **B** – **K** и **Z**, учитывая, что: а) **B** и **C** являются таутомерами, а **Y** и **D** – изомерами; б) массовая доля углерода в соединении **G** равна 37,8 %.

3. Изобразите строение энантиомеров соединения **Z**.

Альтернативный метод синтеза **Z**, две стадии которого представляют собой разновидности сложноэфирной конденсации, показан ниже:



4. Установите структурные формулы соединений **L**, **M**, **N** и **O**, учитывая, что все они содержат только углерод, водород и кислород, причем в соединении **L** имеется три типа атомов углерода в соотношении 2:2:1.

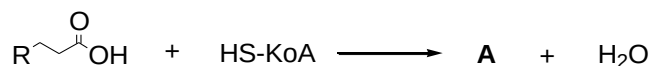
Задача 11-5

Жиры – одна из основных групп органических веществ, входящих наряду с белками и углеводами в состав всех растительных и животных клеток. Основная масса синтезированных в организме жиров откладывается в виде запасного жира в специальных жировых депо, откуда они по мере надобности доставляются кровью к местам использования и подвергаются переработке. Эта переработка начинается с гидролиза жиров при помощи специфических ферментов – липаз – с образованием глицерина и свободных жирных кислот (**ЖК**), молекулы которых используются нашим организмом в качестве «топлива».

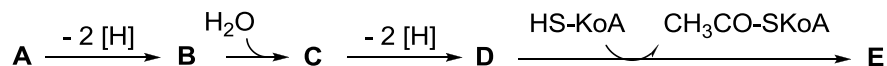
1. Напишите уравнение реакции полного окисления пальмитиновой кислоты ($n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$). Используя данные таблицы, рассчитайте **свободную энергию** ($\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж), **выделяющуюся** в этой реакции.

Вещество	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}_{(\text{тв})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж/моль	–334.9	–395.4	–237.1

В клетках окисление ЖК ($\text{R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) происходит в митохондриях. Первоначально ЖК активируются в цитоплазме за счет реакции:



Для осуществления этого эндотермического процесса необходима энергия, поэтому параллельно с реакцией активации ЖК идет гидролиз одной молекулы АТФ. Активированные ЖК претерпевают процесс так называемого β -окисления, происходящего у β -атома углерода; причем один оборот окисления включает следующие 4 стадии:



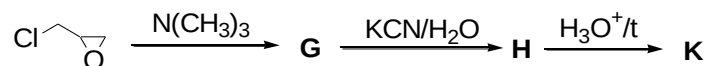
На первой стадии в роли окислителя выступают молекулы FAD, на третьей – NAD^+ .

2. Напишите структурные формулы соединений **В** – **Е**.

Образовавшийся продукт **Е** снова повторяет описанный выше ряд превращений до тех пор, пока полностью не распадется до $CH_3C(O)S-KoA$.

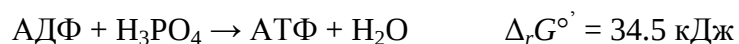
3. Сколько оборотов β -окисления пройдет в итоге одна молекула пальмитиновой кислоты? Напишите суммарное уравнение β -окисления пальмитиновой кислоты.

Способность вещества **А** доставляться из цитоплазмы к месту окисления – в митохондрии – резко возрастает в присутствии неканонической аминокислоты – карнитина (**К**). Соединение **А**, реагируя с **К** по обратимой реакции, временно превращается в соединение **Е**, которое обладает хорошей способностью проникать внутрь митохондрии через мембрану. Благодаря такому свойству **К** ускорять процесс окисления ЖК, оно является одним из наиболее популярных и разрекламированных препаратов-жиросжигателей, используемых для похудения («Левокарнитин»). Химический синтез **К** осуществляют из эпихлоргидрина согласно схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **Е** – **Н**, **К**.

АТФ – универсальный источник энергии для всех биохимических процессов. В организме АТФ синтезируется путем фосфорилирования АДФ, для своего протекания процесс требует притока энергии извне:



Энергия веществ, образовавшихся в ходе β -окисления жирных кислот, может быть использована для осуществления приведенного выше синтеза АТФ. Так, одна молекула $FADH_2$ или $NADH$ (восстановленная форма) в процессе окисления в дыхательной цепи и сопряженного с ним фосфорилирования даст 2 или 3 молекулы АТФ соответственно. Молекула $CH_3C(O)S-KoA$, «сгорая» в цикле Кребса, дает 12 молекул АТФ.

5. Рассчитайте количество молекул АТФ, образующихся при полном окислении молекулы пальмитиновой кислоты.

6. Используя результат ответа на вопрос п.1, вычислите долю (α , %) всей энергии пальмитиновой кислоты, которая расходуется для синтеза АТФ (учтите необходимость проведения первоначальной активации молекулы жирной кислоты). Куда, по Вашему мнению, идет оставшаяся часть энергии?

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия	2
Физическая химия	7
Органическая химия	13
Химия и жизнь	18

Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом*. Обязательное условие:

участники из 9 классов выбирают задачи не менее, чем из *двух (2)* различных блоков,

участники из 10 классов выбирают задачи не менее, чем из *трёх (3)* различных блоков,

участники из 11 классов выбирают задачи не менее, чем из *четырёх (4)* различных блоков.

Желаем удачи!

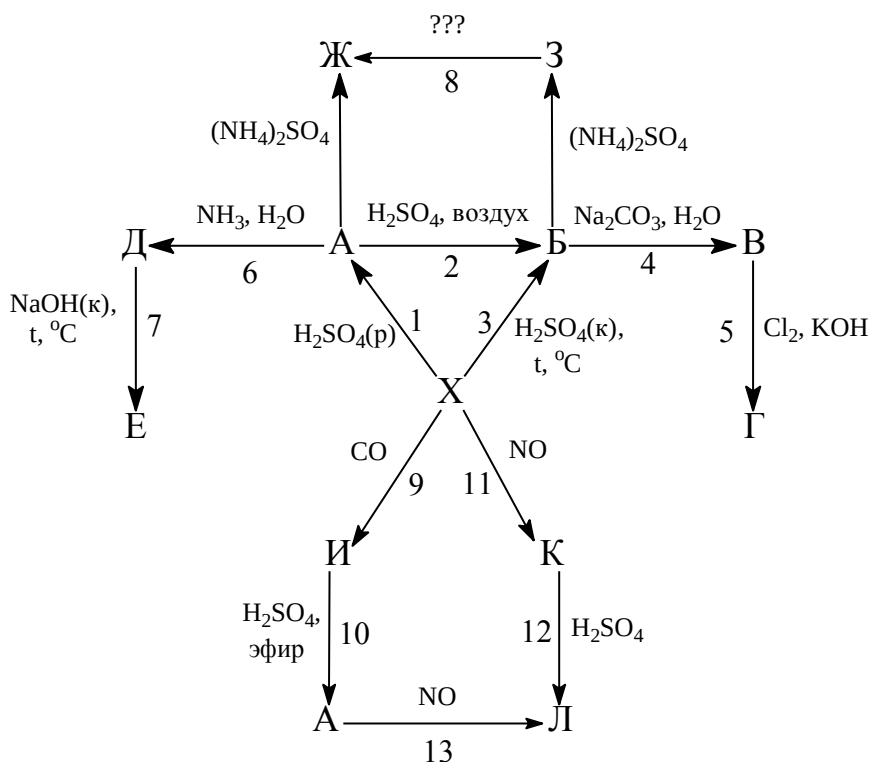
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача Н-1

«При рати X дорожке золота».

Толковый словарь живого великорусского языка В. И. Даля.

Металл **X** используется человеком с глубокой древности. Многочисленные художественные изделия из этого металла, изготовленные еще в средние века, сохранились и до наших дней, не потеряв своей функциональной привлекательности. В современной технике значение металла **X** определяется не только его широким распространением в природе, но и сочетанием весьма ценных свойств. Он пластичен, легко куется как в холодном, так и нагретом состоянии, поддается прокатке, штамповке и волочению. В чистом виде **X** из-за его низкой прочности практически не используется, зато на долю его сплавов приходится существенно больше половины всей мировой металлической продукции.



Несмотря на то, что при комнатной температуре **X** не растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах, химическую активность этого металла обычно характеризуют словом «умеренная» или «средняя». В самом деле, ведь в разбавленной серной кислоте **X** растворяется, образуя раствор вещества **A** (реакция [1] на схеме). Вещество **A** не отличается особой устойчивостью в полученном растворе; при его длительном хранении на воздухе получается раствор вещества **B** [2], которое также можно было бы получить, растворяя **X** в горячей концентрированной серной кислоте [3].

При обработке раствора **B** карбонатом натрия выпадает бурый осадок вещества **B** [4]. Пропуская хлор через его взвесь в крепком растворе калиевой щелочи, **B** можно превратить в красно-фиолетовое вещество **Г** [5], которое является таким сильным окислителем, что без труда окисляет аммиак при комнатной температуре. В сильнощелочном растворе **Г** сохраняется продолжительное время, но вот в кислой или даже нейтральной среде быстро восстанавливается, окисляя воду.

При обработке раствора **A** водным раствором аммиака образуется белый осадок соединения **Д** [6]. Если кипятить этот осадок в 50 %-м растворе NaOH , то **Д** частично

растворяется [7], а из полученного раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы **Е**. Реакцию [7] обычно проводят в присутствии металлических опилок **Х**.

При добавлении к растворам **А** и **Б** сульфата аммония и охлаждении растворов до 0 °С выпадают устойчивые на воздухе кристаллы солей **Ж** и **З** соответственно.

1. Определите металл **Х**. Приведите два примера названий художественных изделий, о которых говорится в тексте задачи.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [7]. Зачем нужно присутствие **Х** в реакции [7]?

3. Напишите уравнения реакций **Г** с аммиаком и водой. Почему вещество **Г** более устойчиво в щелочном растворе, чем в кислом или нейтральном?

4. Установите точные составы кристаллов **Е**, **Ж** и **З**. Известно, что **Е** содержит 27,12 % **Х**, а в состав **Ж** входит 27,55 % кристаллизационной воды. Навеска **З** массой 7,233 г выделяет 0,336 л газа (н.у.) в реакции с избытком щелочи, а из образующегося в этой реакции осадка может быть получено 0,838 г **Х**.

5. Вещества **Ж** и **З** известны с давних пор и имеют свои собственные, не номенклатурные названия. Приведите эти названия и предложите рациональную методику получения **Ж** из **З** (реакция [8]).

Мелко раздробленное вещество **Х** при комнатной температуре и высоком давлении реагирует с окисью углерода [9], образуя бледно-желтую жидкость **И** с высоким коэффициентом преломления (молекула **И** содержит один атом **Х** и подчиняется правилу 18 электронов). В эфирном растворе **И** вступает в реакцию с серной кислотой с образованием соединения **А** [10].

Вещество **К** (31,75 % **Х**) впервые было получено Маншо в 1929 году в виде черных кристаллических игл при нагревании до 45 °С соединения **И** в автоклавах в атмосфере окиси азота. В настоящее время известно, что **К** также можно получить обработкой металлической губки **Х** окисью азота при повышенном давлении [11]. Разбавленной серной кислотой **К** разлагается [12] с образованием раствора соединения **Л**. Раствор того же соединения получается при пропускании окиси азота через раствор вещества **А** [13]. Эта реакция известна как «проба бурого (коричневого) кольца» и используется в качественном анализе благодаря интенсивному бурому цвету **Л**, связанному с переносом заряда. **К** очень реакционноспособно и реагирует со многими веществами с образованием различных низковалентных и кластерных соединений **Х**. Например, в реакции **К** с гидросульфидом калия образуется черная соль Руссена (39,28 % **Х**, 16,91 % S, 17,24 % N, 6,88 % K), обладающая бактерицидными и вазолидацивными (снижение кровяного давления) свойствами.

6. Установите составы веществ **И**, **К** и черной соли Руссена.

7. Напишите уравнения реакций [9] – [13].

Задача Н-2

Кислая соль **Х** содержит 37,10 % одновалентного металла **У**, информация о некоторых превращениях **Х**, происходящих при нагревании, в том числе с участием других веществ, представлена в таблице:

Реагенты	только X	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{X}$	$\text{SiO}_2 + \text{X}$	$\text{PCl}_5 + \text{X}$	$\text{SO}_3 + \text{X}$
Количество продуктов	2	2	3	3	2
Основной продукт	P	Q	R	S	T
$\omega(\text{Y})$, в основном продукте, %	54.76	32.85	24.47	13.69	18.85
Количество элементов в основном продукте	2 элемента	3 элемента	3 элемента	3 элемента	4 элемента

1. Установите состав веществ **X** и **Y** и всех продуктов(**P-T**).
2. Составьте уравнения реакций, указанных в таблице.
3. Какое строение имеет анион соли **X**?

Задача Н-3

Известно, что многие органические соединения имеют широко варьирующее соотношение $C \div H, C \div Cl$ и т. п. В неорганической химии также известны примеры, когда два элемента (X, Y) или даже три (X, Y, Z) образуют достаточно широкий набор соединений с разным соотношением $\frac{X}{Y}$ и (или) $\frac{X}{Z}$.

Например, при добавлении газообразного простого вещества X_2 , образованного элементом **X**, к раствору NaOH при 0 °С, образуется «раствор **B**» (реакция 1), который может реагировать с бинарным веществом **C**, образованным элементами **Y** и **Z**. В зависимости от условий в реакции между «раствором **B**» и **C** получаются различные продукты, которые могут содержать один, два или все три элемента **X, Y, Z**.

1. «Раствор **B**» и раствор вещества **C** подкисляют (реакции 2а,б) и смешивают при небольшом охлаждении (реакция 2в). Экстракция смеси четыреххлористым углеродом позволяет получить раствор бинарного соединения **G**, состоящего из элементов **X** и **Y**. Содержание элемента **X** составляет 88,4 % по массе.

2. Смешивают охлажденные до 0 °С «раствор **B**» и раствор вещества **C**, после чего из колбы при пониженном давлении (15–20 мм. рт. ст.) отгоняют содержимое при 40–45 °С в приемник с диэтиловым эфиром, получая после отделения воды эфирный раствор соединения **D**, содержащего 68,9 % элемента **X** (реакция 3)

3. К раствору вещества **С** добавляют желатины, а затем «раствор **В**», быстро нагревают смесь до кипения, упаривают до трети первоначального объема, охлаждают. При недостатке «раствора **В**» образуется бинарное соединение **Е** (реакция 4), которое при действии избытка «раствора **В**» разлагается с выделением простого вещества **Y₂** (реакция 5)

Вещество **Е** при взаимодействии с CuCl_2 превращается сначала в малоустойчивое бинарное соединение **К** (реакция 6) и далее в **Y₂** (реакция 7). Окисление **Е** в **К** и **К** в **Y₂**, сопровождается образованием в качестве побочного продукта соединения **Н** образованного элементами **З** и **Х**. Получение **С** из **Y₂** и **З₂** является важным промышленным процессом (реакция 8). Вещества **С**, **Е** и **К** образованы элементами **У** и **З**, но вещества **Е** и **К** нельзя получить прямой реакцией **Y₂** с какими-либо реагентами.

Соединение **Д** – бесцветная маслянистая жидкость, под действием влаги при низкой температуре (до 10 °С) разлагается с образованием вещества **С** (реакция 9).

1. Установите элементы **Х**, **У**, **З**, вещества **С** – **К**. Приведите качественный состав «раствора **В**».

2. Напишите уравнения обсуждаемых реакций (11)

Задача Н-4

Белое кристаллическое вещество **Х** массой 6,38 г прокалили в атмосфере азота при 360 °С (реакция 1). Образовалась смесь газов Γ_1 и Γ_2 , имеющая плотность 2,902 г/л при н. у. Твёрдый остаток после прокаливания X_1 массой 2,4800 г перенесли в мерную колбу объёмом 500,00 мл и растворили в воде (реакция 2). На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора ушло 16,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты (реакция 3). Газовую смесь Γ_1 и Γ_2 разделили на две равные части. Одну пропустили над раскалёнными медными стружками (реакция 4), при этом на выходе из реакционной трубки получили газ Γ_1 объёмом 0,224 л. Вторую часть газовой смеси подвергли действию тихого электрического разряда (реакция 5). Плотность смеси увеличилась до 3,109 г/л.

1. Установите формулу вещества **Х**, дайте ему название.
2. Определите вещества X_1 , Γ_1 и Γ_2 . Напишите уравнения реакций 1–5.
3. Напишите уравнение реакции (реакция 6), происходящей при пропускании газовой смеси, полученной в реакции 5 через раствор KI . Как изменится плотность и объём газовой смеси?
4. Вещество **Х** разлагается раствором соляной кислоты с получением газа Γ_2 (реакция 7) и концентрированной серной кислотой с получением газа Γ_3 (реакция 8).
5. Рассчитайте константу равновесия процесса 5, происходившего под действием электрического тока.

Задача Н-5

Распространенный минерал **X** (... обманка) используется для получения серебристого металла **A**. Обжиг ... обманки (**X**) (реакция 1) приводит к образованию газа **B**, в составе которого массовые доли элементов одинаковы ($\pm 0.2\%$). Взаимодействие водной суспензии металла **A** с **B** при комнатной температуре приводит к образованию соли **B** (реакция 2), в состав которой входят три элемента в почти равных массовых долях ($\pm 1\%$).

Соль **B** проявляет свойства сильнейшего восстановителя. Окисление твердой соли кислородом воздуха во влажной атмосфере приводит сначала к образованию средней соли **Г** (массовая доля кислорода $\omega(O)=38.3\%$) (реакция 3), которая легко отщепляет газ **B**, превращаясь в нерастворимую соль **Д**. (реакция 4)

В отсутствие окислителей соль **B** легко диспропорционирует:

а) при нагревании или хранении в присутствии влаги соль **B** сначала образует вещество **Б**, соль **Д**; и среднюю соль **Е** (реакция 5). Затем соль **Е** постепенно превращается в вещество **X**, темнея за счет выделения простого вещества, входящего в состав **X**. (реакция 6)

б) при обработке **B** гидроксидом натрия, кроме **X** образуется соль **Ж**, образованная металлом **A**. (реакция 7)

1. Определите вещества **X**, **A–Ж**, о которых идет речь в условии задачи.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (всего 7)

3. В аналитической химии для обнаружения ионов тяжелых металлов используют соль **Y**, в состав которой входит катион натрия и такой же анион, как и в соли **B**. В результате реакции появляется черный осадок и выделяется газ **B**. Составьте уравнения реакций взаимодействия соли **Y** с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

4. Дайте полное название минерала **X**.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

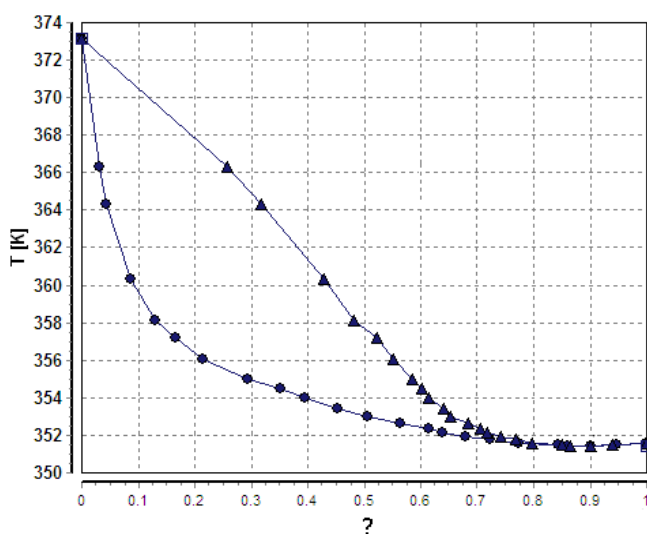
Задача ФХ-1

Свойства широко известного раствора

Д. И. Менделеев подробно изучал свойства растворов этанола, в частности зависимость плотности от состава. Один из таких растворов имел плотность 0.943 г/см^3 и содержал 34.5 % этанола по массе.

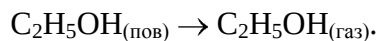
1. Рассчитайте объёмную и мольную долю этанола в этом растворе.
2. На сколько процентов уменьшается объём при приготовлении такого раствора из чистых компонентов?

На рисунке приведены графики зависимости температуры кипения растворов этанола в воде от состава жидкой и газовой фазы при давлении 1 атм. Указанный выше раствор закипает при 84°C .



3. а) Какая величина и для какого вещества отложена по оси абсцисс на этом графике?
 б) Какая кривая (верхняя или нижняя) соответствует составу жидкости, а какая – составу равновесного с ней газа? Объясните.
4. Как будет меняться температура раствора при продолжительном кипении? Кратко мотивируйте ответ.

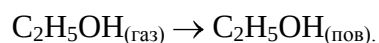
Приведённый выше график описывает равновесную систему. Однако, если раствор этанола в воде находится в открытом сосуде, он будет испаряться необратимо даже при комнатной температуре. Испарение происходит с поверхности раствора, и его можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию:



Скорость гетерогенной реакции пропорциональна доле поверхности, занятой молекулами вещества; коэффициент пропорциональности (константа скорости) при комнатной температуре (25 °C) равен $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Молекула этанола занимает на поверхности раствора в два раза большую площадь, чем молекула воды.

5. Сколько молекул этанола испаряется с одного квадратного миллиметра поверхности описанного выше раствора за одну секунду?

6. При наличии паров этанола над раствором начинается обратный процесс – конденсация из объёма на поверхность раствора:



Константа скорости этого процесса при 25 °C равна $6.2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Если воздух насыщен этанолом, скорость испарения равна скорости конденсации. Рассчитайте равновесную концентрацию этанола в воздухе (моль/л) и давление насыщенных паров этанола (кПа) над раствором.

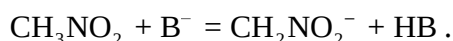
Дополнительная информация:

При 25 °C плотность этанола 0.789 г/см^3 , плотность воды 0.997 г/см^3 .

Задача ФХ-2

Свойства карбанионов

Под действием сильных оснований в неводных средах связи C–H в органических молекулах могут разрываться с образованием карбанионов. Например, нитрометан CH_3NO_2 под действием основания образует анион CH_2NO_2^- :



Способность связи к образованию карбаниона можно охарактеризовать константой кислотности K_a , представляющей собой константу равновесия процесса диссоциации, например:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]}.$$

1. Рассчитайте значение pK_a нитрометана, если в растворе, содержащем 0,1 М нитрометана и 0,1 М фенолята натрия в диметилсульфоксиде, 71,5 % нитрометана находится в виде аниона. pK_a фенола в диметилсульфоксиде 18,0 ($pK_a = -\lg K_a$).

Значение константы кислотности связи С–Н тем выше, чем устойчивее образующийся при её диссоциации карбанион а, на устойчивость карбаниона влияют заместители при отрицательно заряженном атоме углерода.

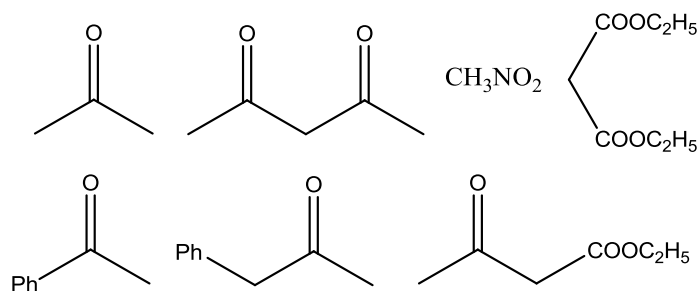
2. Какие два принципиально различных эффекта, связанных с влиянием заместителей, могут привести к повышению устойчивости карбаниона? Приведите по одному примеру влияния каждого из этих эффектов.

3. Структуру аниона CH_2NO_2^- можно представить тремя различными способами, отличающимися только распределением электронной плотности. Нарисуйте эти три структуры.

По способности повышать устойчивость карбанионов функциональные группы можно расположить в следующем порядке: $\text{NO}_2 > \text{C}=\text{O} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Ph}$.

4. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений pK_a . В каждой структуре укажите атом углерода, от которого будет преимущественно отщепляться протон.

Молекулы:



Значения pK_a : 13,3; 14,2; 16,4; 17,2; 19,9; 24,7; 26,5.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения pK_a).

5. Изучение кислотно-основных равновесий в диметилсульфоксиде не позволяет определить величину pK_a , если она выше 33. Почему?

Большинство углеводородов имеет намного более высокие значения pK_a . Их можно определить, например, в растворах в диметилформамиде.

6. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений pK_a в диметилформамиде.

Молекулы: метан, этан, пропен, циклопентан, дифенилметан, трифенилметан.

Значения pK_a : 51; 49; 48; 38; 31; 29.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения pK_a).

Задача ФХ-3

Колебания молекул

Молекулы поглощают инфракрасное излучение с частотой, равной частоте колебаний атомов относительно их равновесного положения. Основная частота колебаний ν двухатомной молекулы, состоящей из атомов с массами m_1 и m_2 , описывается формулой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где μ – приведённая масса, равная

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Величина k представляет собой силовую константу связи и индивидуальна для каждой пары атомов. На практике частота колебаний обычно выражается не в герцах, а в обратных сантиметрах. Пересчёт между этими единицами осуществляется согласно формуле

$$\nu/\text{см}^{-1} = \frac{\nu/\text{Гц}}{c/(\text{см} \cdot \text{с}^{-1})}, \text{ где } c - \text{скорость света.}$$

1. Определите основную частоту колебаний молекулы СО в Гц и см^{-1} , если её силовая константа связи составляет $1900 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

2. Две двухатомные молекулы **X** и **Y**, составленные из атомов стабильных изотопов одного и того же элемента, имеют основные частоты колебаний 3817 см^{-1} (**X**) и 3119 см^{-1} (**Y**). Определите, какие изотопы входят в состав каждой из этих молекул, считая, что силовые константы связей в них одинаковы.

В таблице приведены частоты колебаний и силовые константы различных двухатомных молекул, составленных из атомов элементов **A**, **B** и **C**. В состав молекул входит только один из природных изотопов каждого элемента.

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
AB	417.0	230.6
BC	793.2	456.7
AC	619.5	330.2

3. Определите, какие элементы обозначены буквами **A**, **B**, **C** и какие изотопы этих элементов были взяты.

Инфракрасным (ИК-) излучением называется электромагнитное излучение с длиной волны от 700 нм до 1 мм.

4. В каком диапазоне (в Дж) могут находиться энергии кванта ИК-излучения?

При определённых условиях поглощение инфракрасного излучения может наблюдаться не только при частоте излучения, равной основной частоте колебаний молекулы ν , но и при всех кратных частотах 2ν , 3ν , 4ν , ... (эти частоты называются обертонами).

5. Какое максимальное число обертонов может наблюдаться в пределах ИК-диапазона для молекулы водорода H_2 ?

Справочная информация:

энергия кванта света $E = h\nu$.

Фундаментальные постоянные:

постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с,

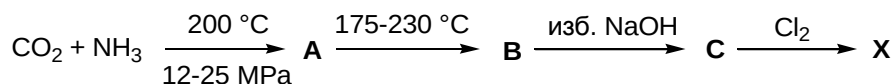
скорость света $c = 2.998 \cdot 10^8$ м·с⁻¹,

постоянная Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача О-1

Активным компонентом чистящего средства «Комет с хлоринолом» является вещество **X**, содержащее 32,2 % хлора. Его получают следующим образом:



Соединение **B** проявляет слабые кислотные свойства; константы ионизации $K_1 = 6,3 \times 10^{-7}$; $K_2 = 7,8 \times 10^{-11}$; $K_3 = 3,2 \times 10^{-14}$. Оно может быть очищено перекристаллизацией из водного раствора; при этом выделяется кристаллогидрат **D**, содержащий 21,8 % углерода, 25,5 % азота, 4,2 % водорода и кислород. При действии избытка хлора на вещество **C** образуется вещество **Y**, которое содержит 45,8 % хлора и используется как дезинфицирующее средство в бассейнах.

1. Напишите структурные формулы веществ **A-C**, **X**, **Y**. Укажите состав кристаллогидрата **D**. Ответ подтвердите расчетами.

Превращение **A** в **B** было осуществлено в разных условиях тремя великими учеными 19 века. Вёлер получил **B** нагреванием **A**, Вюрц – взаимодействием **A** с хлором, а Шифф – с фосгеном (COCl_2).

2. Напишите уравнения этих реакций.

Вещество **Y** также нашло применение в органическом синтезе как мягкий хлорирующий агент. Например, под действием **Y** при комнатной температуре циклогексиламин превращается в соединение **E**, содержащее 42,2 % хлора, хотя три(циклогексил)амин в этих условиях не реагирует. Когда **Y** взаимодействует с циклогексиламином при нагревании, вместо вещества **E** выделяется соединение **F**, содержащее 27,0 % хлора.

3. Напишите структурные формулы **E** и **F**.

При реакции **Y** с фенилаланином (2-амино-3-фенилпропановой кислотой) в щелочной среде с количественным выходом образуется вещество **G**, не содержащее хлора.

4. Напишите структурную формулу **G**.

Веществу **Y** некоторое время по ошибке приписывали формулу вещества **Z**, содержащего 57,7 % хлора. Было показано, что при обработке **Z** избытком метилата натрия образуется соединение **H**, которое можно получить также реакцией метилиодида с серебряной солью соединения **B**.

5. Напишите структурные формулы **Z** и **H**.

Задача О-2

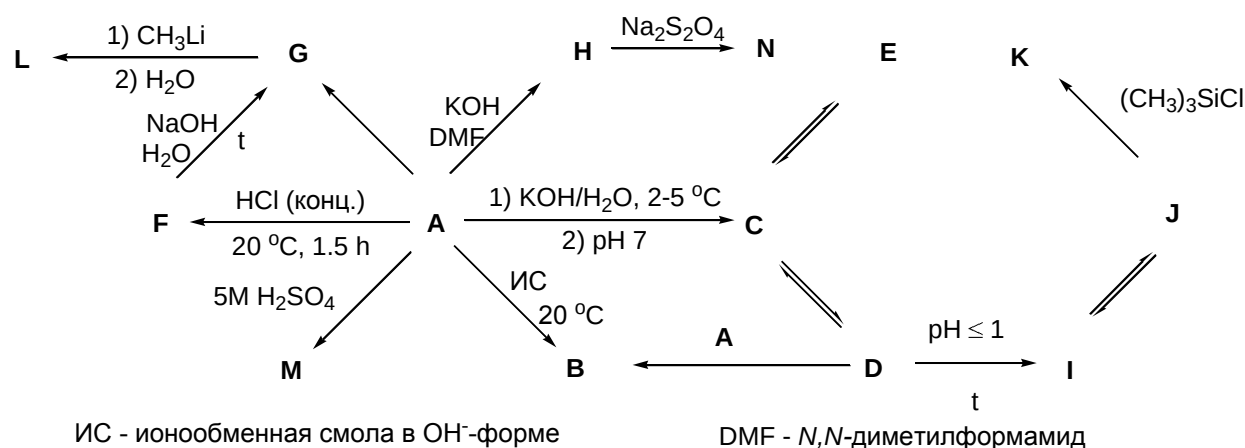
Что хитро, то и просто

Народная пословица

Альдольная конденсация — одна из старейших реакций в органическом синтезе, которая и сейчас широко используется в лаборатории и промышленности. Ее открыл немецкий химик Шарль-Адольф Вюрц, который в 1872 году при обработке уксусного альдегида разбавленным раствором щелочи получил β-оксимасляный альдегид (альдоль, 3-гидроксипропаналь). При нагревании этого альдегида, а также при действии на уксусный альдегид кислоты или концентрированной щелочи образуется кротоновый альдегид, а процесс называют альдольно-кротоновой конденсацией.

1. Запишите уравнения реакций образования β-оксимасляного и кротонового альдегидов из уксусного альдегида.

Альдольная и альдольно-кротоновая конденсации – удобные и эффективные реакции, но иногда при попытке их проведения даже простые карбонильные соединения превращаются в удивительно сложные продукты. Ярким примером этого являются реакции карбонильного соединения **A**:



На этой схеме два превращения представляют собой альдольную конденсацию. Соединения **A-G** имеют одинаковый состав ($\omega_{\text{C}} = 55.8\%$, $\omega_{\text{H}} = 7.0\%$). Вещество **A** имеет запах

подгоревшего масла. Соединение **В** легко диссоциирует на соединения **А** и **С**, которое существует преимущественно в виде таутомерных форм **Д** и **Е**. Соединения **А-С** реагируют с NaIO_4 , в то время как **Ф-К** нет. Из соединений, приведенных на схеме, только **К**, **Л** и **Н** не взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином и родственными соединениями. Соединение **С** ациклическое, **Д**, **Е**, **Н-К** содержат один цикл, **В**, **Ф**, **Г**, **Л**, **М** – более одного цикла. Для соединения **Л** имеется плоскость симметрии. Некоторые данные ^1H ЯМР полученных соединений приведены в таблице; с обозначает синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квадруплет, уш – уширенный. В спектрах ^{13}C соединений **А**, **Н** и **М** присутствуют 2, 4 и 6 сигналов соответственно. При смешении эквимольных количеств бесцветных **Н** и **Н** наблюдается темно-зеленое, почти черное окрашивание, которое пропадает при добавлении уксусной кислоты.

В-во	^1H
А	2.29 (с)
В	1.34 (с, 3H), 1.41 (с, 3H), 1.44 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 4.78 (уш. с., 1H) и два сигнала протонов группы CH_2 при 1.91 и 3.22
Д	1.35 (с, 3H), 1.38 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 6.83 (уш. с., 1 H) и два сигнала протонов группы CH_2 при 2.25 и 3.23 м. д.
Ф	1.38 (с), 1.64 (с), 2.23 (с) Интенсивность 1 : 1 : 1
Г	1.28 (с, 3H), 1.39 (с, 3H), 1.43 (с, 3H), 1.55 (с, 3H), 1.58 (с, 3H), 2.49 (уш. с., 1H), и два сигнала группы CH_2 при 2.45 и 3.33 м. д
Н	2.05 (с), 6.53 (с) Интенсивность 3 : 1
К	0.21 (с), 2.27 (с), 2.31 (с), 6.15 (с) Интенсивность 9 : 3 : 3 : 1
М	1.33 (с), 1.41 (с), 1.44 (с), 3.62 (уш. с.), 3.76 (уш. с.) Интенсивность 3 : 3 : 3 : 1 : 1

2. Напишите структурные формулы веществ **А-Л**.

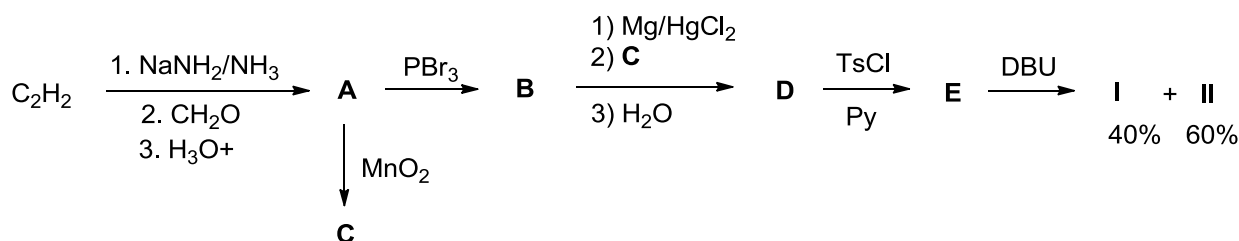
3. Структура соединения **М** однозначно так и не была определена. Предложите один из возможных вариантов, удовлетворяющий приведенным спектральным данным.

Задача О-3

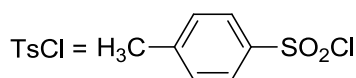
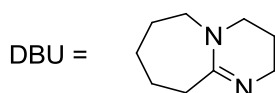
В начале 1970-х годов были обнаружены необычные реакции соединения **І** и его производных. Так, при нагревании до $200\text{ }^\circ\text{C}$ в отсутствии растворителя a моль **І** с a моль вещества **Х** образуется только $2a$ моль углеводорода **У**. При проведении этой реакции в растворе CCl_4 наряду с **У** образуется соединение **З**, содержащее 48,3 % хлора, а при

нагревании **I** в присутствии метанола – соединение **Q**. Известно, что все эти реакции протекают через изомеризацию **I** в неустойчивый интермедиат **I*** ($E_A = 32$ ккал/моль, $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$).

Ниже приведена схема синтеза соединения **I** и его геометрического изомера **II**:



(DBU – сильное ненуклеофильное основание, Py – пиридин, Ts – 4-толуолсульфонил)



1. Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **Q**, **X–Z**, **I**, **II** и интермедиата **I***. Учтите, что **X** можно получить в одну стадию из **Y**.

Токсикологи из Стэнфордского университета недавно выступили с заявлением, что Александр Македонский был отравлен калихеамицином – продуктом жизнедеятельности бактерий *Micromonospora echinospora*, распространенных в водах Греции. В небольших дозах это соединение и его аналоги (например, неокарциностатин) могут использоваться как антибиотики и противоопухолевые препараты. В организме эти молекулы (или продукты их метаболизма, содержащие последовательность связей, присущую молекуле **I**) превращаются в интермедиаты, аналогичные по структуре **I***. Цитотоксическое действие этих интермедиатов основано на расщеплении двунитевой ДНК раковых (или иных, как в случае Александра Македонского) клеток.

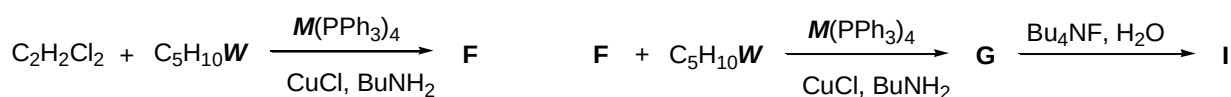
Однако 200 °С – температура, до которой нельзя нагреть человека даже в лечебных целях. Чтобы доказать, что калихеамицин и его аналоги способны образовывать интермедиаты, аналогичные **I***, уже при температуре человеческого тела, был синтезирован макроциклический неразветвленный углеводород **III**. Было найдено, что он превращается в бициклический углеводород **IV** через интермедиат **III*** той же природы, что и **I***, при проведении реакции в растворе *n*-декана уже при 37 °С, хотя реакция и протекает достаточно медленно: 90 % конверсия **III** (τ_{90} %) достигается через 59 ч. В спектре ПМР

вещество **IV** имеет два триплета и мультиплет (7.4 м. д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1.

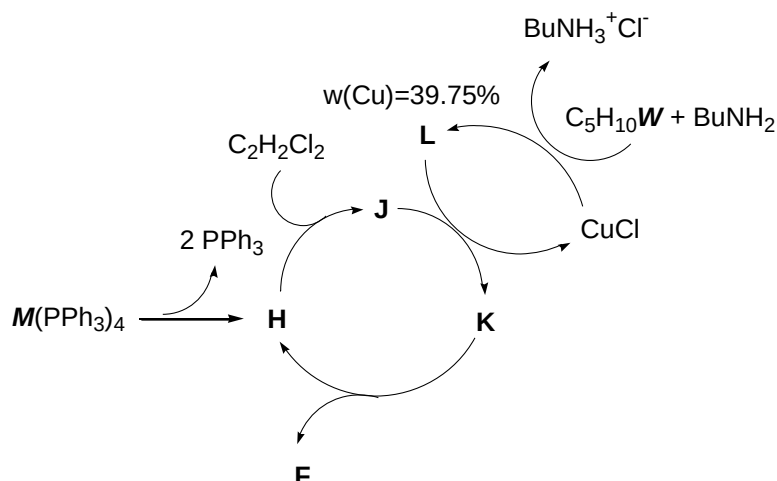
2. Напишите структурные формулы **III** и **IV**.

3. Рассчитайте константы скорости (час^{-1}) k_I и k_{III} для процессов изомеризации **I** и **III** при 37 °С. Предложите объяснение столь существенного различия в величинах k_I и k_{III} .

Для получения производных соединения **I** обычно применяют реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов. Механизмы этих процессов принято изображать с помощью так называемых каталитических циклов. Так, само соединение **I** можно получить, используя следующую последовательность стадий:



Соответствующий каталитический цикл приведен ниже.



4. Установите элементы **W** и **M**, учитывая, что **M** – элемент из пятого периода. Напишите структурные формулы **F–H** и **J–L**.

Справочные данные:

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$

Для реакции первого порядка используют также уравнение $k = t^{-1} \ln(C_0/C_{\text{тек}})$.

Примите значение $M(\text{Cu}) = 64 \text{ г/моль}$.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача «Химия и жизнь»-1

Синтез и свойства высокоэнергетических веществ

Вещества, обладающие высокой энергией, имеют разнообразные практические приложения – как военные, так и мирные, поэтому их получение – одна из важных задач химии. Высокоэнергетические вещества используют, в частности, для горных работ. Одно из самых известных таких веществ (**Y**, брутто-формула $C_7H_5N_3O_6$) при быстропротекающем разложении (детонации) образует значительное количество сажи.

1. Напишите уравнение разложения вещества **Y**, если известно, что теплота этого процесса составляет 4.57 МДж/кг. Подтвердите уравнение термохимическим расчетом.

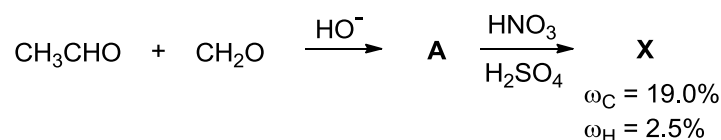
Вещество	CO ₂	H ₂ O _(ж)	CO	NO ₂	NO	Y
Q _{обр} , кДж/моль	394	286	110	–33	–99	63

(здесь и далее положительная теплота соответствует экзотермической реакции)

В начале XX-го века для улучшения детонационных свойств **Y**, было предложено добавлять к нему различные окислители, например, нитрат аммония. Так, аммонит, используемый для горных работ, содержит 20 % вещества **Y** и 80 % нитрата аммония (по массе).

2. Сколько процентов нитрата аммония (по массе) содержит его смесь с веществом **Y**, которая при быстропротекающем разложении полностью превращается в углекислый газ, азот и воду? Во сколько раз увеличивается объем вещества при быстром разложении такой смеси при 25 °С и нормальном давлении? Плотность смеси равна 2.0 г/см³, считайте, что вода остается в жидком состоянии.

Для инициации разложения высокоэнергетических веществ обычно используется вещество **X**. В промышленности его получают следующим образом:

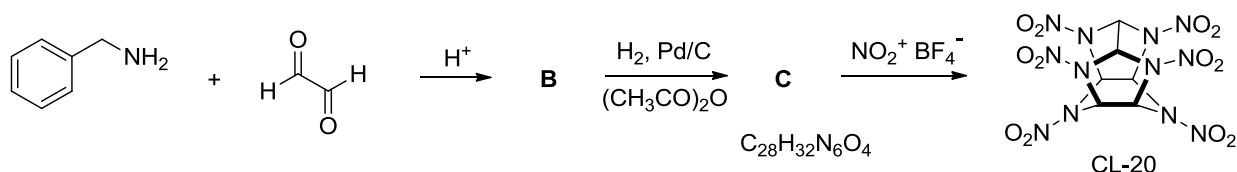


3. Напишите структурные формулы соединений **A** и **X**.

В настоящее время в горнодобывающей промышленности наиболее широко используются вещества Т4 и гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20). Т4 получают нитрованием уротропина или взаимодействием формальдегида с аммиачной селитрой в уксусном ангидриде. Это соединение содержит 16.2 % С, 2.7 % Н, 37.8 % N. В спектрах ¹H

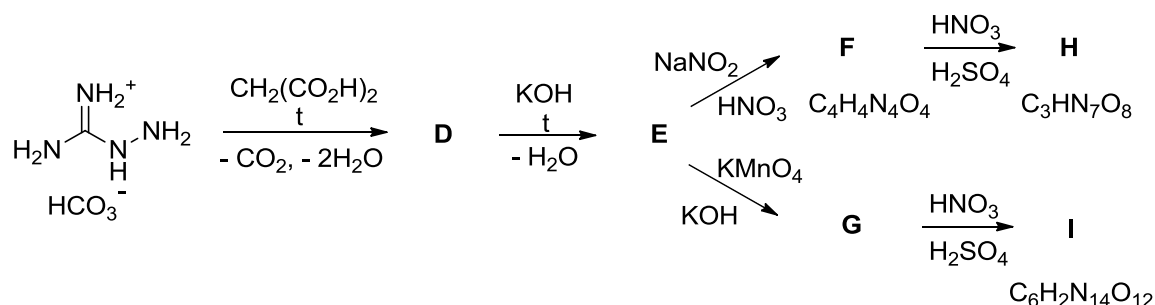
и ^{13}C ЯМР вещества Т4 присутствует только по одному сигналу. При быстропротекающем разложении 1 моля Т4 образуется 100 л газов (при 163 кПа и 54 °С).

CL-20 получают следующим образом:



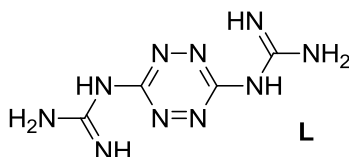
4. Напишите структурные формулы Т4 и соединений **B** и **C**.

Недавно американские ученые описали серию высокоэнергетических веществ на основе нитросодержащих гетероароматических соединений:



5. Напишите структурные формулы соединений **D-I**.

Для улучшения устойчивости **H** и **I** к внешним воздействиям эти соединения перевели в соли **J** and **K** при обработке, соответственно, одним и двумя эквивалентами 3,6-дигуанидино-1,2,4,5-тетразина (**L**), после чего изучили некоторые свойства **I-K**.



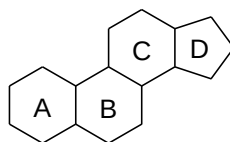
Вещество	Плотность ρ , г/см ³	Теплота образования $Q_{\text{обр}}$, кДж/моль
I	1.83	-555
J ·1/2 H ₂ O	1.81	-626
K ·2H ₂ O	1.94	-1630

6. Для того чтобы разогнать метеорологическую ракету массой 1 т до начальной скорости 2 км/с, потребовалось 220 дм³ **одного** из вышеприведенных веществ (**I**, **J**, или **K**). Определите, какое из этих веществ использовали. Примите, что вещества сгорают до углекислого газа, азота и воды, и половина теплоты сгорания преобразуется в кинетическую энергию.

(Кинетическая энергия: $E_{\text{кин}} = mV^2 / 2$)

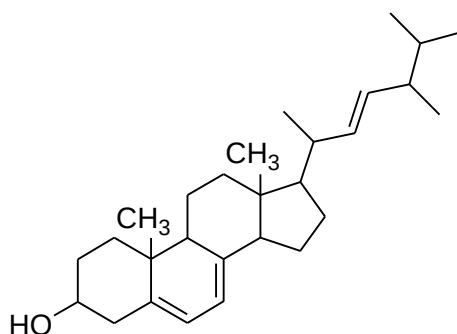
Задача «Химия и жизнь»-2

Стероиды – широко распространенные в природе соединения. Все они в своей структуре содержат систему из четырех колец, которые принято обозначать буквами А, В, С и D.



Общая формула стероидов

На следующем рисунке для примера приведена формула эргостерина, стероида дрожжей и грибов:

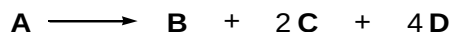


Эргостерин

В организме человека важное место среди стероидов занимают стерины (стеролы), т.е. алициклические спирты, относящиеся к классу стероидов. Самый главный представитель стеролов человека – холестерин (**X**), образуется из ланостерина и является важной

составной частью биологических мембран, а также исходным веществом для получения гормонов, желчных кислот и витамина D.

Один из этапов биосинтеза холестерина включает образование сквалена (**A**) – симметричного ациклического углеводорода класса полиенов. Известно, что озонирование **A** с последующей восстановительной обработкой происходит в соответствии со схемой:



1. Сколько двойных связей содержит молекула **A**? Напишите общую формулу класса полиенов, к которому принадлежит **A**.

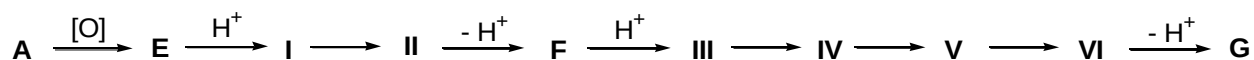
Проведение качественных реакций позволило получить следующие результаты: продукты **C** и **D** дают йодоформную пробу, а **B** и **D** – реакцию серебряного зеркала, причем масса выделившегося серебра для реакции с участием **B** в 2 раза больше, чем в случае с **D**. Элементный состав соединений приведен в таблице:

Вещество	A	B	C	D
$\omega(\text{C}), \%$	87.8	55.81	62.07	60
$\omega(\text{H}), \%$	12.2	6.98	10.34	8

2. Напишите структурные формулы **A – D**, учитывая, что: а) все продукты озонирования содержат неразветвленный углеродный скелет; б) **A** является самым стабильным геометрическим изомером этой формулы; с) все двойные связи в **A** имеют одинаковую степень замещенности.

3. Покажите близость сквалена к холестерину, написав его структурную формулу таким образом, чтобы она стала похожей на формулу стероидов.

Биологическим предшественником холестерина является ланостерин **G**, который в организме образуется из сквален-2,3-оксида (**E**) согласно следующей цепочке превращений:



где **I–VI** – третичные карбокатионы, **I** → **II** – тандемная циклизация с образованием стероидной системы; **IV** → **V** и **V** → **VI** – миграция CH_3 ; а отщепление H^+ протекает в соответствии с правилом Зайцева.

4. Напишите структурные формулы **E**, **G**, **I–VI**. Используйте структуру **A** в конформации, похожей на стероидную систему.

5. а) Поскольку холестерин входит в состав биологических мембран, он должен быть амфифильный, или дифильный, то есть состоять из гидрофобной и гидрофильной частей. Какая часть молекулы холестерина является гидрофильной?

б) Температура плавления холестерина 148–150 °С, и, в отличие от большинства липидов, входящих в состав мембран, холестерин твердый при температуре тела. Как изменяется проницаемость мембран с увеличением содержания в них холестерина?

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

В восьми пробирках, пронумерованных арабскими цифрами, выданы растворы следующих индивидуальных веществ: Na_2CO_3 , NaCl , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , K_2SO_4 , H_2SO_4 , HCl . Кроме того, в двух пробирках, пронумерованных римскими цифрами, находятся растворы смесей, состоящих каждая из четырех соединений, входящих в вышеуказанный набор.

Не используя никаких других реактивов, определите составы всех перечисленных растворов. Опишите последовательность Ваших действий и наблюдаемые явления. Напишите уравнения соответствующих реакций. Заполните следующую таблицу, где укажите, в каких случаях наблюдается образование осадка, а в каких – выделение газа:

	Na_2CO_3	NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	K_2SO_4	H_2SO_4	HCl	Число случаев ↓	Число случаев ↑
Na_2CO_3	—									
NaCl		—								
CaCl_2			—							
$\text{Ca}(\text{OH})_2$				—						
KOH					—					
K_2SO_4						—				
H_2SO_4							—			
HCl								—		

Решение

Вариантов решения поставленной задачи может быть несколько. Ниже приведен один из возможных:

	Na_2CO_3	NaCl	CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	KOH	K_2SO_4	H_2SO_4	HCl	Число случаев ↓	Число случаев ↑
Na_2CO_3	—		↓	↓			↑	↑	2	2
NaCl		—							0	0
CaCl_2	↓		—		↓	↓ медленно	↓ медленно		4	0
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	↓			—					1	0
KOH			↓		—				1	0
K_2SO_4			↓ медленно			—			2	0
H_2SO_4	↑		↓ медленно				—		2	1
HCl	↑							—	0	1

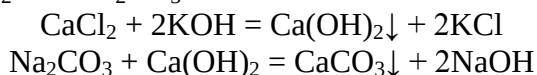
1) В 7 чистых пробирок переносим по несколько капель растворов под номерами 2 – 7 и в каждую пробирку добавляем по несколько капель раствора № 1.

Наблюдения: В пробирке, где был раствор № 5, наблюдаем выпадение белого осадка.

Пробирки оставляем на несколько минут.

Наблюдения: Образования осадка или возникновения помутнения в остальных пробирках не наблюдается.

Вывод: В соответствии с составленной нами таблицей, число случаев выпадения осадка, равное 1 соответствует тому, что в пробирке № 1 находится KOH или Ca(OH)₂. В этом случае в пробирке № 5 – CaCl₂ или Na₂CO₃ соответственно:



Поскольку мы наблюдали выпадение обильного белого осадка (смесь в пробирке стала похожа на молоко), а не всего лишь помутнение, то, вероятно, мы имеем случай, когда в пробирке № 1 KOH, а в пробирке № 5 – CaCl₂. Проверим наше предположение.

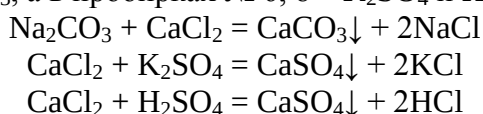
2) Вымоем 6 использованных пробирок дистиллированной водой и перенесем в них по несколько капель растворов № 2 – 8, кроме № 5. В каждую пробирку внесем по несколько капель раствора № 5.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 7 наблюдаем выпадение белого осадка.

Пробирки оставляем на несколько минут.

Наблюдения: В пробирках с растворами № 6 и № 8 выпадает кристаллический осадок.

Вывод: Таким образом, в пробирке № 5 – CaCl₂. Следовательно, в пробирке № 1 – KOH. Тогда в пробирке № 7 – Na₂CO₃, а в пробирках № 6, 8 – K₂SO₄ и H₂SO₄ или наоборот:

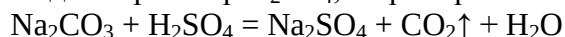


Их можно распознать, используя уже определенный нами раствор карбоната натрия (раствор № 7).

3) В две чистые пробирки добавим по несколько капель растворов № 6 и № 8. В каждую добавим по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 6 наблюдаем выделение газа. В пробирке с раствором № 8 нет видимых изменений.

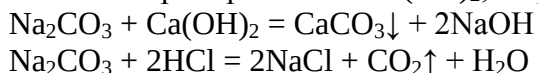
Вывод: В пробирке № 6 находится раствор H₂SO₄, в пробирке № 8 – K₂SO₄:



4) В три чистые пробирки вносим по несколько капель растворов № 2 – 4. В каждую добавляем по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке с раствором № 2 наблюдаем выпадение осадка. В пробирке с раствором № 3 нет видимых изменений. В пробирке с раствором № 4 выделяется газ.

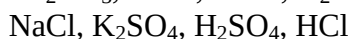
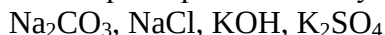
Вывод: В пробирке № 2 – Ca(OH)₂, в пробирке № 3 – NaCl, а в пробирке № 4 – HCl:



Таким образом, мы имеем следующее соответствие:

№	1	2	3	4	5	6	7	8
Вещество	KOH	Ca(OH) ₂	NaCl	HCl	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	K ₂ SO ₄

5) После идентификации индивидуальных соединений проанализируем состав выданных растворов смесей. Возможных комбинаций по 4 соединения в каждой, таких чтобы они не реагировали между собой, всего две:

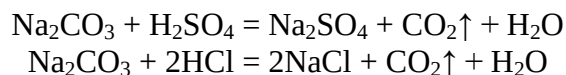


Видно, что такие растворы будут сильно различаться по кислотности. Их идентификацию можно осуществить с помощью карбоната натрия (раствор № 7). Добавим в каждую из выданных смесей по несколько капель раствора № 7.

Наблюдения: В пробирке № I наблюдаем выделение газа. В пробирке № II нет видимых изменений.

Вывод: В пробирке № I – смесь: NaCl, K₂SO₄, H₂SO₄, HCl, в пробирке № II – смесь:





Система оценивания

Участник оценивается по следующим позициям:

- 1) Правильность идентификации индивидуальных соединений – 8 соединений по 3 балла каждое: 24 балла
 - 2) Правильность идентификации компонентов смесей – 2 смеси по 8 балла: 16 баллов
 - 3) Уравнения реакций: 5 баллов всего, независимо от числа уравнений (при этом каждое правильно записанное уравнение оценивается в $5/n$ баллов, где n – общее число записанных уравнений; одинаковые уравнения считаются как одно)
 - 4) Запись в ходе эксперимента: 3 балла
 - 5) Таблица: 2 балла
- Итого: 50 баллов

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Железные руды являются основным источником железа для нужд различных отраслей современной промышленности. С точки зрения рентабельности разработки рудных месторождений, а также для обеспечения входного контроля и контроля технологических процессов важно уметь оценивать содержание общего железа в различных рудах и продуктах их переработки. Определение массовой доли железа в руде может быть осуществлено методом дихроматометрического титрования, то есть титрованием раствором дихромата калия.

Ниже приведена методика дихроматометрического определения общего железа в руде. Пользуясь ею, найдите массовую долю железа в выданном Вам образце руды (будьте внимательны и аккуратны, поскольку в работе придется использовать горячие растворы с высокой концентрацией кислот!). Зафиксируйте на рабочем листе все данные, полученные в ходе эксперимента (масса навески руды, масса дихромата калия и пр.), последовательность Ваших действий и Ваши наблюдения. Объясните суть происходящих явлений, записав соответствующие уравнения химических реакций. Вычислите массовую долю железа в выданном Вам образце руды по формуле:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe}) \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_m \cdot 6 \cdot V_{\text{колбы}}}{m(\text{руды}) \cdot V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} \cdot 100\%$$

где $M(\text{Fe})$ – молярная масса железа (г/моль), $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – концентрация титранта (моль/л), V_m – объем титранта, пошедшего на титрование (мл), $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы с раствором руды (мл), $m(\text{руды})$ – масса руды (г), $V_{\text{аликвоты}}$ – объем аликвоты раствора руды (мл).

В природе распространены руды, по химическому составу представляющие собой в основном оксиды железа. Ответьте на следующие вопросы:

1. Приведите название руды, основным компонентом которой является соединение Fe_3O_4 .
2. Приведите химическую формулу основного компонента руды, называемой гематит (или красный железняк).
3. Наряду с дихроматом калия, в качестве титранта при определении железа часто используют также перманганат калия (метод перманганатометрии). Однако концентрацию раствора перманганата нельзя находить по массе навески твердого вещества, кроме того, концентрация такого раствора меняется с течением времени, особенно под воздействием света. Что происходит с перманганатом калия в растворе со временем? Напишите соответствующее уравнение реакции.

Реактивы:

Дихромат калия (кристаллический), Соляная кислота (3 М) (под тягой!), Цинк металлический (гранулированный), Дифениламин или дифениламиносульфонат натрия (0,02 % раствор в смеси $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 3$).

Оборудование:

Бюкс с веществом (с дихроматом калия и образцом руды) – 2 шт.
 Колба мерная на 100 мл с пробкой – 2 шт.
 Ярлык бумажный на мерную колбу – 1 шт.
 Воронка маленькая – 1 шт.
 Жаростойкий стакан на 100 – 150 мл – 1 шт.
 Часовое стекло – 1 шт.
 Палочка стеклянная – 1 шт. / чел.

Напальчники из толстой резины – 2–3 шт., или любое другое приспособление для снятия горячей посуды с электроплитки или песчаной бани

Пипетка аликвотная на 10 мл – 1 шт.

Груша резиновая или пипетатор – 1 шт.

Коническая колба для титрования на 100–200 мл – 1 шт.

Бюретка на 25–50 мл для титрования – 1 шт.

МЕТОДИКА ДИХРОМАТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА В РУДАХ

Приготовление раствора титранта

На Вашем рабочем столе находится бюкс с дихроматом калия. На бюксе указана масса вещества, находящегося в нем. Через сухую воронку количественно (без потерь) перенесите реактив в мерную колбу на 100 мл. Смойте кристаллики дихромата со стенок бюкса и воронки в мерную колбу дистиллированной водой. Доведите объем раствора примерно до половины объема колбы, закройте ее пробкой и перемешивайте содержимое до полного растворения кристалликов. После этого дистиллированной водой доведите объем раствора в колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте методом переворачивания. Зная точную массу дихромата калия в колбе, рассчитайте молярную концентрацию раствора с точностью до 0,00001. Подпишите колбу с раствором, указав свою фамилию, формулу растворенного соединения и точную концентрацию раствора.

Выполнение определения

Количественно перенесите навеску руды из бюкса в жаростойкий стакан на 100 – 150 мл (не забудьте смыть частицы со стенок бюкса в стакан дистиллированной водой). В стакан добавьте 40–50 мл 3 М HCl, закройте стакан часовым стеклом и кипятите на электроплитке или песчаной бани под тягой, периодически перемешивая содержимое стеклянной палочкой, до растворения руды. Время от времени следите за состоянием смеси, если на дне остается белый осадок, количество которого не уменьшается в процессе кипячения, то кипячение можно прекратить. Для этого с помощью резиновых напальчников снимите стакан (аккуратно!) с электроплитки или песчаной бани. Не вынося стакана из-под тяги, через воронку количественно перелейте содержимое в чистую мерную колбу на 100 мл. Смойте остатки со стенок стакана и с воронки в колбу дистиллированной водой. Охладите колбу до комнатной температуры под струей холодной водопроводной воды, после чего доведите ее до метки и тщательно перемешайте. С помощью пипетки аликвоту (точно отмеренный объем) 10 мл раствора перенесите в коническую колбу для титрования, добавьте 15–20 мл дистиллированной воды. Наклонив колбу, аккуратно по стенке внесите в раствор 2–3 гранулы металлического цинка. Закройте колбу воронкой и кипятите на электроплитке или песчаной бани под тягой до обесцвечивания раствора. Аккуратно с помощью напальчников снимите колбу с раствором и, не вынося из-под тяги, внесите в нее 20 мл 3 М HCl. Снова поставьте колбу на электроплитку или песчаную баню и нагревайте до полного растворения цинка. Снимите колбу и охладите ее под струей водопроводной воды. Внесите в колбу 10 мл раствора окислительно-восстановительного индикатора дифениламина (или дифениламиносульфоната натрия) и титруйте дихроматом калия до перехода окраски из желто-зеленой в интенсивную темно-фиолетовую (почти черную) от одной капли титранта. Зафиксируйте объем дихромата калия, пошедшего на титрование. Снова возьмите аликвоту анализируемого раствора и повторите титрование до получения двух результатов, отличающихся не более чем на 0,2 мл. Усредните эти результаты и используйте полученное значение для расчета массовой доли железа в руде. Вымойте использованную Вами посуду.

Решение

Ниже приведен один из возможных вариантов решения:

Масса выданного участнику дихромата калия – 0,1513 г, масса руды (Fe_2O_3) – 0,2405 г.

Расчет концентрации титранта:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot 1000}{V_{\text{колбы}} \cdot M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{0,1513 \text{ г} \cdot 1000}{100 \text{ мл} \cdot 294,181 \text{ г / моль}} = 0,00514 \text{ М}$$

Выполнение определения

Полученный образец руды представляет собой порошок темно-красного цвета.

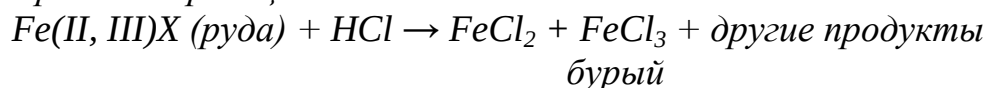
Навеску перенесли в стакан на 100 мл, добавили 50 мл 3М HCl.

Наблюдения: нет видимых изменений

Стакан закрыли часовым стеклом и поставили на песчаную баню. Через 10 мин смесь перемешали. Через 20 мин проверили состояние смеси.

Наблюдения: практически весь образец растворился, раствор имеет интенсивную бурую окраску, на дне небольшое количество белого осадка

Уравнение реакции:



(допускается также написание школьником формул комплексных кислот железа, например, $\text{H}[\text{FeCl}_4]$)

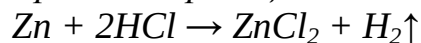
Перемешиваем смесь. Продолжаем кипячение. Еще через 10 мин проверили состояние смеси.

Наблюдения: на дне по-прежнему такое же количество белого осадка

Прекращаем кипячение, количественно переносим раствор в мерную колбу на 100 мл, охлаждаем ее, доводим до метки, перемешиваем. Отбираем пипеткой аликвоту 10 мл, переносим в колбу для титрования. Добавляем 20 мл дистиллированной воды, вносим 3 гранулы цинка.

Наблюдения: наблюдается выделение газа с поверхности цинка, цвет раствора не изменяется

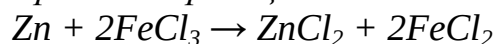
Уравнение реакции:



Ставим колбу на песчаную баню. Кипятим 20 мин.

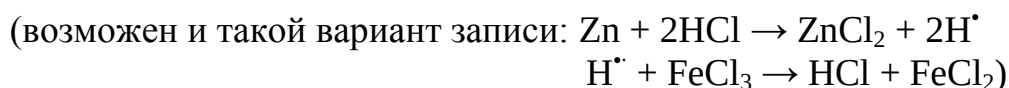
Наблюдения: раствор обесцветился

Уравнение реакции:



бурый

практически
бесцветный

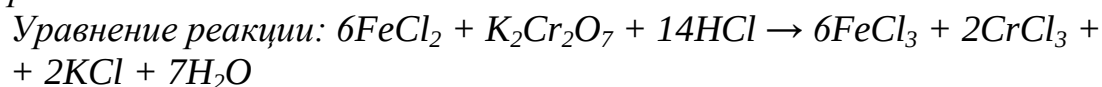


Вносим в колбу 20 мл HCl, снова ставим на песчаную баню.

Наблюдения: гранулы цинка растворяются полностью

Охлаждаем колбу под краном. Добавляем 10 мл раствора дифениламина и титруем дихроматом калия.

Наблюдения: по мере добавления дихромата калия наблюдается появление желто-зеленой окраски раствора и увеличение ее интенсивности. Затем резкое почернение раствора при добавлении одной капли титранта.



Объем титранта, пошедшего на титрование: $V_m = 9,7$ мл

Расчет массовой доли железа

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe}) \cdot c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V_m \cdot 6 \cdot V_{\text{колбы}}}{m(\text{руды}) \cdot V_{\text{аликвоты}} \cdot 1000} \cdot 100\% = \frac{55,85 \cdot 0,00514 \cdot 9,7 \cdot 6 \cdot 100}{0,2405 \cdot 10 \cdot 1000} \cdot 100\% = 69,5\%$$

Ответ: $\omega(\text{Fe}) = 69,5 \%$

Ответы на теоретические вопросы

1. Магнитный железняк (магнетит)
2. Fe_2O_3
3. Происходит взаимодействие перманганата с водой в соответствии с уравнением: $4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KOH} + 4\text{MnO}_2\downarrow + 3\text{O}_2\uparrow$

Система оценивания

Участник оценивается по следующим позициям:

6) Техника эксперимента и точность вычислений

Критерием является абсолютная величина разности (Δ , %) между истинным значением массовой доли железа в смеси (%) и величиной, полученной участником (%), в соответствии со следующей таблицей:

Δ , %	Баллы
≤ 2	30
2 – 3	28
3 – 4	26
4 – 6	20
6 – 10	14
> 10	10

(Например, если истинное значение массовой доли равно 69,9 %, в то время как участник получил результат 67,1 %, то разница составляет 2,8 %, таким образом, по данной позиции участника следует оценить в 28 баллов)

- 7) Уравнения реакций – 4 уравнения по 2 балла: 8 баллов
 - 8) Ответы на теоретические вопросы – 3 вопроса по 3 балла: 9 баллов
 - 9) Техника эксперимента – 3 балла
- Итого: 50 баллов

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

В десяти пронумерованных пробирках находятся водные растворы муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, щавелевой кислоты, ацетона, циклогексанона, уксусного альдегида, трихлоруксусного альдегида (хлоральгидрата), н-пропилового спирта, этилового спирта и глицерина.

Задание:

1. Предложите план определения указанных веществ с использованием только тех реактивов, которые имеются на рабочем столе.
2. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения. Напишите уравнения реакций, на основании которых произведено определение каждого вещества.

Реактивы: 10% водные растворы КОН и CuSO_4 , 1% водный раствор KMnO_4 , водный раствор I_2 в KI .

Оборудование: штатив с пробирками (10 шт.), капельницы с растворами реактивов (4 шт.), водяная баня.

Решение

Для решения поставленной задачи можно использовать не только предложенные реактивы, но и их смеси. Так, смешав растворы CuSO_4 и КОН можно приготовить осадок гидроксида меди, который позволит обнаружить альдегиды, многоатомные спирты и кислоты. Смесь иода и щелочи – это реагент для проведения галоформной реакции.

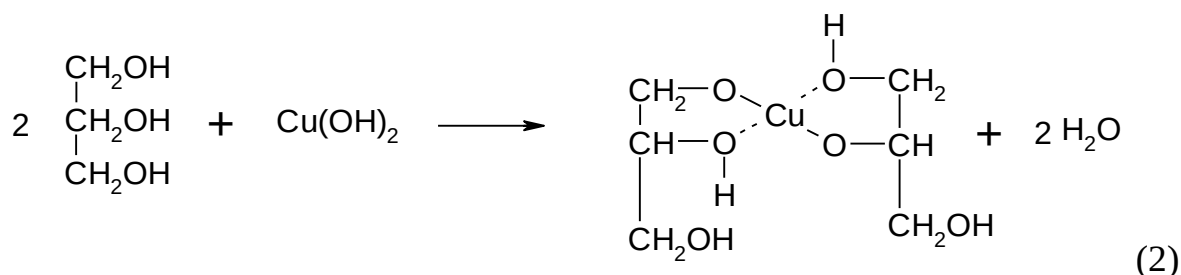
Предлагаем одну из возможных последовательностей определения.

1. Начать определение веществ можно реакцией со щелочью. Только **хлоральгидрат** дает видимое изменение при добавлении КОН. Наблюдается сначала помутнение, затем расслоение и хлороформ собирается на дне пробирки.

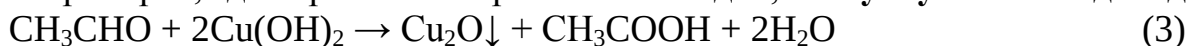


2. При добавлении исследуемых веществ к свежеприготовленному осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в двух пробирках наблюдается растворение осадка с образованием голубого раствора, в одной пробирке выпадает белый осадок, еще в одной пробирке осадок растворяется и образуется яркий сине-фиолетовый раствор (реакция на многоатомные спирты). При нагревании остальных пробирок в одной из них появляется оранжево-красный осадок Cu_2O (реакция на альдегиды), в остальных пробирках наблюдается образование черного осадка CuO (при нагревании гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ теряет воду). Из наблюдений можно сделать следующие выводы:

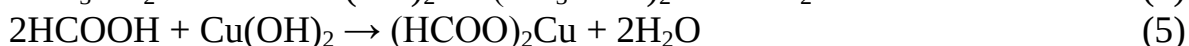
В пробирке, где образовался сине-фиолетовый раствор, был **глицерин**.



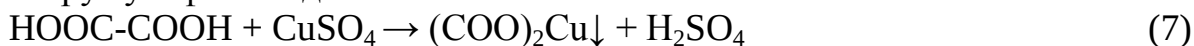
В пробирке, где образовался оранжевый осадок, был **уксусный альдегид**.



Так как со щелочью могут реагировать кислоты, можно предположить, что именно они растворяют $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Белый осадок – это осадок оксалата меди.

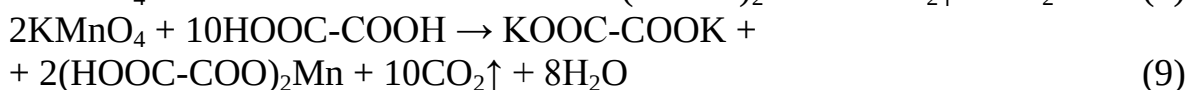
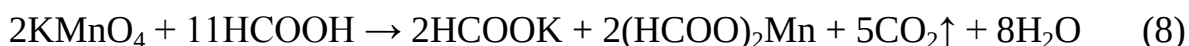


Такой же белый осадок выпадает при добавлении **щавелевой кислоты** к раствору сульфата меди.

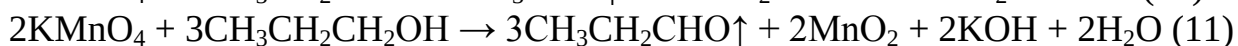
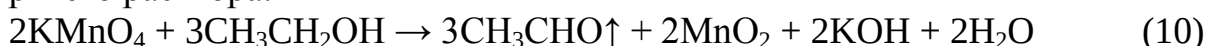


Различить пропионовую и муравьиную кислоту можно реакцией с KMnO_4 .

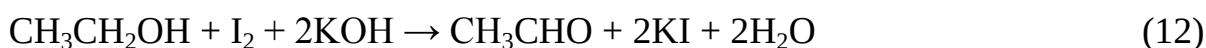
Пропионовая кислота не окисляется перманганатом калия, **Муравьиная кислота** и **щавелевая кислота** медленно обесцвечивают раствор перманганата калия при комнатной температуре, при нагревании реакция идет быстрее. Если кислоты взяты в избытке к перманганату калия, то Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} .

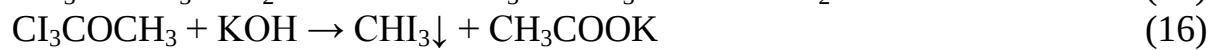
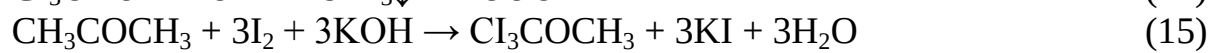
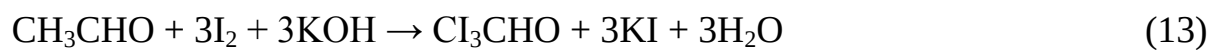


3. Оставшиеся четыре вещества можно различить используя реакцию с перманганатом калия и иодоформную реакцию. Спирты медленно реагируют с раствором KMnO_4 при комнатной температуре, при нагревании окисление спиртов идет быстро. Образующиеся при окислении альдегиды улетают из горячего раствора.



Кетоны не окисляются раствором перманганата калия. Галоформная реакция – это качественная реакция на метилкетоны и спирты, которые при окислении дают метилкетоны или уксусный альдегид. Следовательно, в двух пробирках, в которых при добавлении иода и щелочи наблюдалось выделение желтоватого осадка иодоформа, находятся ацетон и этиловый спирт, в двух других пробирках – циклогексанон и пропиловый спирт. Таким образом можно различить **ацетон**, **циклогексанон**, **пропанол-1** и **этанол**.





Реагенты	KOH	CuSO ₄	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂ нагрев.	KMnO ₄	KMnO ₄ нагрев.	I ₂ +KOH
Пропионовая кислота	-	-	голубой раствор р-ция 4	-	-	-	
Муравьиная кислота	-	-	голубой раствор р-ция 5	-	медленно обесцв.	быстро обесцв. р-ция 8	
Щавелевая кислота	-	белый осадок Cu(COO) ₂ р-ция 7	белый осадок Cu(COO) ₂ р-ция 6	-	медленно обесцв.	быстро обесцв. р-ция 9	
Ацетон	-		-	черный осадок CuO	-	-	выпадение осадка иодоформа р-ции 15-16
Циклогексанон	-		-	черный осадок CuO	-	-	-
Ацетальдегид	-		-	оранж. осадок Cu ₂ O р-ция 3			
Хлоральгидрат	выделение хлороформа р-ция 1						
Пропанол-1	-		-	черный осадок CuO	медленно буреет, хлопья MnO ₂	быстро буреет, хлопья MnO ₂ р-ция 11	
Этанол	-		-	черный осадок CuO	медленно буреет, хлопья MnO ₂	быстро буреет, хлопья MnO ₂ р-ция 10	выпадение осадка иодоформа р-ции 12-14
Глицерин	-		фиолет. раствор р-ция 2				

Система оценивания

За план определения 10 баллов.

За определение каждого вещества с уравнениями реакций, подтверждающими определение, по 4 балла (без уравнений реакций половина баллов), всего 40 баллов.

Итого: 50 баллов

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18															
1	1 H 1,008	2 He 4,0026																																
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122																											5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
3	11 Na 22,9897	12 Mg 24,3050																											13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,9559		22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,9380	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80															
5	37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,9059		40 Zr 91,224	41 Nb 92,9064	42 Mo 95,94	43 Tc 98,9063	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,868	48 Cd 112,411	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,905	54 Xe 131,29															
6	55 Cs 132,9054	56 Ba 137,327	57 La 138,9055	*	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,078	79 Au 196,966	80 Hg 200,59	81 Tl 204,383	82 Pb 207,2	83 Bi 208,980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]															
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	**	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]																						

*	58 Ce 140,116	59 Pr 140,90765	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92534	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93032	68 Er 167,26	69 Tm 168,93421	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967
**	90 Th 232,0381	91 Pa 231,03588	92 U 238,0289	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	M
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	M	H	M	H	H	H	P
Mg ²⁺	H	P	M	P	P	P	M	H	P	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	–	H	H	P	–	–	H	P
Co ²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P
Hg ²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	H	P
Pb ²⁺	H	P	H	M	M	H	H	H	H	H	H	H	P
Fe ²⁺	H	P	M	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	H	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P
Al ³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	M
Cr ³⁺	H	P	M	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P
Sn ²⁺	H	P	H	P	P	M	H	–	P	–	–	H	P
Mn ²⁺	H	P	H	P	P	H	H	H	P	H	H	H	P

Р – растворимо **М** – малорастворимо (< 0,1 М) **Н** – нерастворимо (< 10⁻⁴ М) – – не существует или разлагается водой