

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1

*«У Мари есть программа новых исследований. И она проводит ее с успехом, несмотря на какое-то недомогание. Она выделяет несколько дециграммов хлористого радия и вторично определяет атомный вес этого вещества»*

*(Е. Кюри «Мария Кюри», М., Атомиздат, 1967, с. 250.)*

Первое экспериментальное определение атомной массы радия Мария Кюри выполнила в 1902 г в рамках исследований по своей докторской диссертации и получила значение  $225 \pm 1$  а. е. м., используя навеску 0,09 г безводного хлорида радия. Методика эксперимента заключалась в следующем: во взвешенный платиновый тигель отбирали навеску хлорида радия (стадия 1). Проводили дегидратацию хлорида радия при нагревании тигля в сушильном шкафу до  $200^\circ\text{C}$  (стадия 2). Обезвоженный продукт взвешивали вместе с тиглем для определения веса безводного хлорида радия (стадия 3). Полученную пробу растворяли в дистиллированной воде и добавляли избыток раствора нитрата серебра для осаждения хлорид ионов. Полученный осадок хлорида серебра фильтровали на бумажном фильтре, промывали дистиллированной водой для удаления ионов радия и серебра из осадка (стадия 4). Полученный осадок сушили, прокаливали в тигле до полного сгорания фильтра: остаток взвешивали (5). Фильтрат, полученный на стадии 4, для регенерации хлорида радия обрабатывался избытком раствора соляной кислоты для удаления ионов серебра из раствора, полученный осадок хлорида фильтровали и фильтр промывали водой для полноты извлечения ионов радия (стадия 6). Фильтрат (6) упаривали досуха, обрабатывали соляной кислотой сухой остаток для перевода в хлорид радия (стадия 7). Этот остаток использовали для последующего эксперимента 2. Полученные данные по трем последовательным экспериментам представлены в таблице.

№	Навеска $\text{RaCl}_2$ , г	Масса $\text{AgCl}$ , г
1	0,4052	0,39054
2	0,4020	0,38784
3	0,39335	0,37944

### Вопросы:

1. Напишите уравнения реакций, используемых в анализе М. Кюри (3 реакции).
2. Рассчитайте атомную массу радия по экспериментальным данным М. Кюри.
3. Рассчитайте потери хлорида радия (%) для двух первых экспериментов анализа.

4. Рассчитайте среднеарифметическое значение  $A_r$  и сравните с табличным значением. Оцените относительную погрешность ( $\eta$ ) определения атомной массы в каждом эксперименте.
5. Рассчитайте, какие минимальные объемы воды использовались для промывки на стадии (4) (для экспериментов №1–3), полагая, что при промывке образуется насыщенный раствор  $AgCl$ . Произведение растворимости  $AgCl$  при  $18^\circ C$  составляет  $8,7 \cdot 10^{-11}$ ,  $PP = [Ag^+][Cl^-]$ , где  $[Ag^+]$  и  $[Cl^-]$  – концентрации ионов в насыщенном растворе.
6. Напишите уравнение ядерных превращений урана в радий.

### Задача 10-2

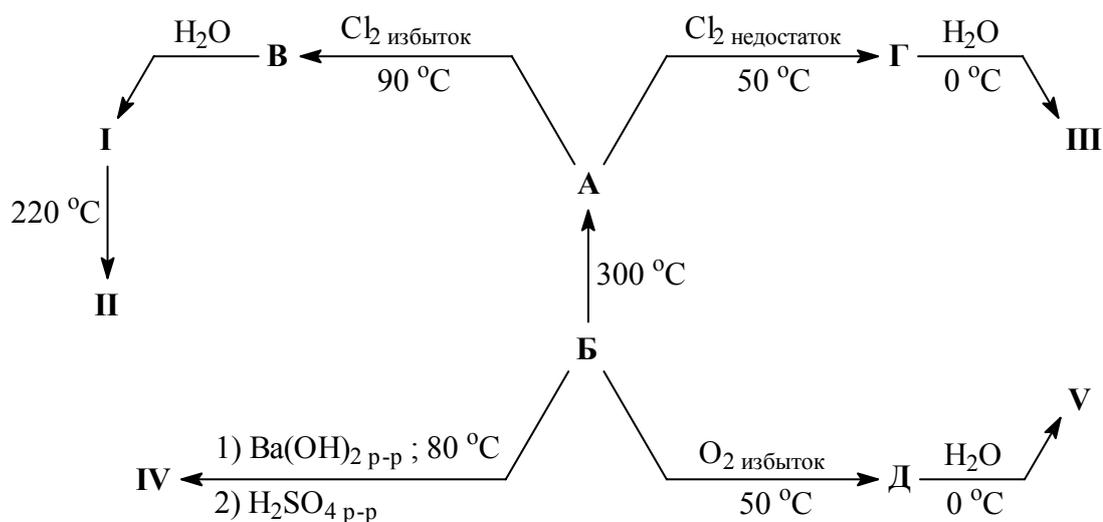
#### Магнитные нанопорошки

Для получения нанопорошка **Y** в домашних условиях юный химик взял тонкую металлическую проволоку, разрезал её на мелкие части, смешал с веществом **B**, налил к смеси воду и нагревал на электроплитке до полного растворения. При упаривании раствора и его охлаждении выделились красно-коричневые кристаллы вещества **D**, которые юный химик отфильтровал, высушил и поместил в сухую пробирку. При нагревании на горелке вещество **D** постепенно превратилось в чёрный порошок **Y**, притягиваемый магнитом, а на стенках пробирки образовались капельки жидкости, вызывающей изменение окраски безводного хлорида кобальта (II). В запаянной ампуле порошок **Y** устойчив, однако при вскрытии ампулы и высыпании на воздухе он воспламеняется.

- 1) Назовите все вещества, обозначенные буквами, если известно, что вещество **B** содержит 37,5 % C, 58,3% O, 4,2% H, а вещество **D** – 25,53% углерода (по массе). Запишите уравнения реакций растворения **B**, нагревания **D** и воспламенения **Y** (3 реакции).
- 2) Чем вызвано изменение окраски безводного хлорида кобальта с синей на розовую? Напишите уравнение реакции.
- 3) Какими веществами можно заменить вещество **B**? Приведите не менее двух исходных соединений, которые могут быть использованы вместо **B** для синтеза нанопорошка **Y**. Напишите уравнения реакций образования веществ и их разложения.
- 4) Магнитный нанопорошок **Z** также воспламеняется на воздухе, но в отличие от **Y** утрачивает способность притягиваться магнитом при нагревании в пламени горелки. Что это за порошок? Как его можно получить?

### Задача 10-3

Элемент **X** – один из рекорсменов среди других элементов по числу образуемых им кислородсодержащих кислот. Эти кислоты и их соли имеют огромное промышленное значение: производство минеральных удобрений, синтетических моющих и водоумягчительных средств, получение медикаментов, зубных цементов, хлебопекарных порошков и даже изготовление плавящихся сырков – всё это далеко не полный список областей, которые просто не могут обойтись без них! Ниже представлены схемы получения пяти из этих кислот (кислоты **I–V**).



Дополнительно известно:

- соединения **A–Д** тоже содержат элемент **X**;
- соединение **A** красного цвета, а **B** имеет желтоватый цвет;
- соединения **B** и **Г** состоят из двух элементов (бинарные);
- массовое содержание **X** в соединении **B** в 1,516 раз меньше, чем в **Г**;
- в молекуле кислоты **II** два атома **X**;
- в молекуле кислоты **V** четыре атома **X**, входящих в состав восьмичленного цикла.

#### Вопросы:

1. Назовите элемент **X** (ответ подтвердите расчётом). Приведите формулы соединений **B–Д** и кислот **I–V**. Назовите соединения **A–Д** и кислоты **I–V**.

2. Напишите уравнения реакций, представленных на схеме (уравнение реакции **B → A** можно не приводить).

3. Изобразите структурную формулу кислоты **V**.

4. Для кислоты **III** можно предположить существование двух изомеров, быстро переходящих друг в друга в растворе (таутомерные формы). Прямых доказательств существования в растворе обеих таутомерных форм нет, однако выделены и

охарактеризованы соответствующие производные. Так, например, при взаимодействии избытка гидроксида натрия с кислотой **III** образуется соль, содержащая остаток одной из этих таутомерных форм. Производное, соответствующее другой таутомерной форме кислоты **III**, образуется при взаимодействии избытка этилата натрия с соединением **Г**. Приведите структурные формулы обеих таутомерных форм кислоты **III**, а также уравнения описанных реакций.

Большинство синтетических моющих средств содержат добавку натриевой соли кислоты **VI** (соль **Е**), которая используется для снижения жесткости водопроводной воды. Соль **Е** получают при нагревании однородной смеси, состоящей из двух кислых натриевых солей кислоты **I**. Известно, что в молекуле кислоты **VI** содержится три атома **X**, в составе соли **Е** нет атомов водорода, а при ее получении описанным способом воды по молям образуется в два раза больше, чем соли.

5. Приведите формулы кислых натриевых солей кислоты **I**. Установите формулу и назовите соль **Е**. Напишите описанное уравнение реакции её получения. Изобразите структурную формулу кислоты **VI**.

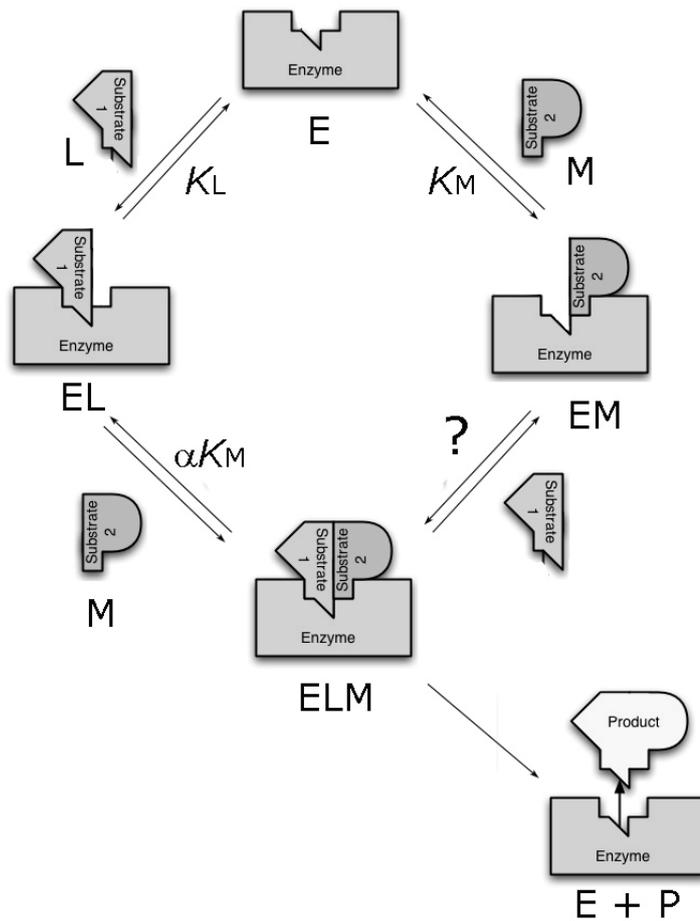
#### Задача 10-4

##### Кооперативный эффект

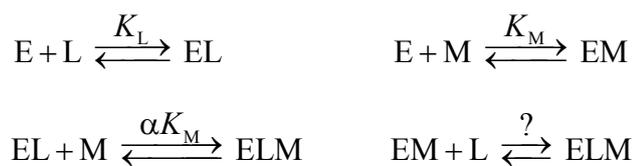
Ферменты – это биомолекулы, выполняющие функции катализаторов. Для этого они связываются со вступающими в реакцию молекулами (субстратами), чтобы облегчить их дальнейшие превращения. Существуют ферменты, которые могут связывать не одну, а несколько молекул. Рассмотрим реакцию между двумя субстратами **L** и **M**



которая протекает в присутствии фермента **E**. Для того, чтобы образовывался продукт, необходимо, чтобы фермент связал оба субстрата, неважно в каком порядке:



Связывание каждого субстрата – обратимая реакция, характеризующаяся своей константой равновесия (константой связывания), причем последняя зависит от того, свободен ли фермент или уже занят одним субстратом. Это явление называют кооперативным эффектом. Таким образом, в данной системе существуют следующие равновесия:



1. Напишите выражение для константы равновесия  $K_L$ .
2. Даны  $K_L$ ,  $K_M$ ,  $\alpha$ . Найдите неизвестную константу равновесия, обозначенную вопросительным знаком.
3. Параметр  $\alpha$  описывает кооперативный эффект, то есть влияние связанного субстрата на константу связывания фермента с другим субстратом. При каких значениях  $\alpha$ :
  - а) активные центры фермента не зависят друг от друга;
  - б) кооперативный эффект отрицателен, то есть первый субстрат затрудняет связывание второго;

в) кооперативный эффект положителен?

Кратко объясните.

4. Скорость катализируемой реакции зависит от доли полностью связанного фермента,  $x = [ELM] / [E]_0$ , где  $[E]_0$  – начальная концентрация фермента. Предположим, что концентрации субстратов  $[L]$  и  $[M]$  поддерживаются постоянными. Постройте (качественно) график зависимости доли связанного фермента  $x$  от параметра  $\alpha$  в диапазоне  $\alpha$  от 0 до  $\infty$ .

5. Выведите формулу, выражающую долю полностью связанного фермента  $x$  через константы равновесия и текущие концентрации субстратов  $[L]$  и  $[M]$ .

### Задача 10-5

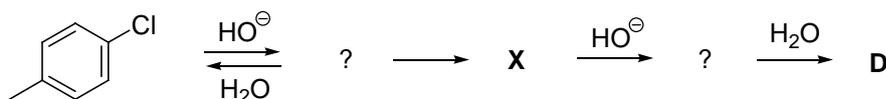
С 1872 г. для получения фенола используют реакцию замещения хлора в хлорбензоле на гидроксильную группу нагреванием со щелочью при высоком давлении. Реакция протекает через образование промежуточного неустойчивого соединения **X**. Это было доказано, в частности, тем, что при проведении реакции в присутствии антрацена **X** вступает в него в реакцию Дильса-Альдера ([4+2]-циклоприсоединения), образуя углеводород **A** ( $C_{20}H_{14}$ ). Кроме того, среди продуктов реакции было обнаружено соединение **B**, являющееся димером **X**.

1. Напишите структурные формулы **A**, **B** и **X**, учитывая, что **A** содержит три типа атомов водорода, а **B** – два типа атомов водорода.

При длительном нагревании *para*-хлортолуола с КОН при 350 °С образуется смесь веществ **C** и **D**. При бромировании **C** образуется два монобромпроизводных, причем одно из них (**E**) в существенно большем количестве, чем второе (**F**). При монобромировании **D** из реакционной смеси выделяют три продукта, два из них (**G** и **H**) с примерно одинаковыми выходами, а третий (**I**) лишь в небольшом количестве.

2. Напишите структурные формулы **C-I**.

3. Дополните схему, описывающую механизм образования **D**, вписав недостающие структурные формулы.



В настоящее время значительное количество фенола получают кумольным методом (кумол – изопропилбензол).

4. Напишите уравнения реакций, используемых в кумольном методе получения фенола.

Поскольку потребность в образующемся наряду с фенолом побочном продукте в кумольном методе меньше, чем потребность в феноле, в Японии был предложен метод его рециклизации.

5. Напишите уравнения реакций, которые были использованы для этой цели.
6. Какие еще методы получения фенола Вы знаете? Напишите схемы реакций (можно без коэффициентов и условий проведения реакции) для двух таких методов.