

Оглавление

Задания первого теоретического тура	3
<i>Девятый класс</i>	<i>3</i>
Задача 9-1	3
Задача 9-2	4
Задача 9-3	5
Задача 9-4	7
Задача 9-5	9
<i>Десятый класс</i>	<i>11</i>
Задача 10-1	11
Задача 10-2	12
Задача 10-3	13
Задача 10-4	14
Задача 10-5	15
<i>Одиннадцатый класс</i>	<i>17</i>
Задача 11-1	17
Задача 11-2	18
Задача 11-3	19
Задача 11-4	21
Задача 11-5	22
Задания второго теоретического тура	25
<i>Неорганическая химия</i>	<i>26</i>
Задача 1 (9 класс)	26
Задача 2 (9 класс)	27
Задача 3 (9 класс)	28

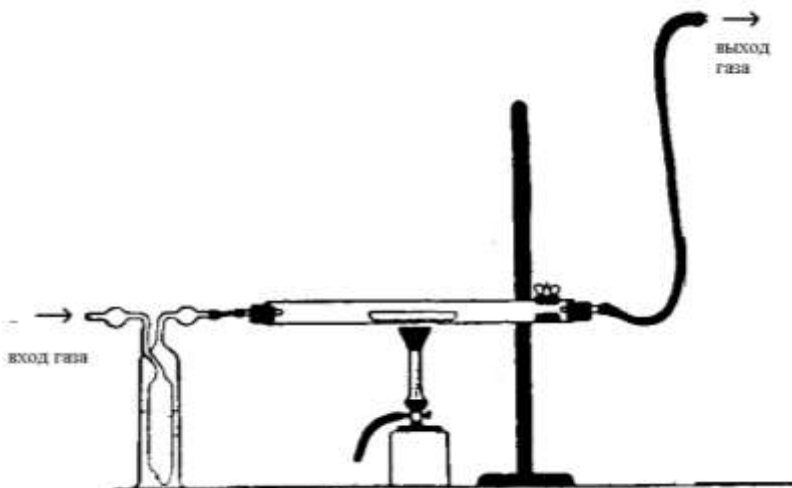
Задача 4 (9 класс)	29
Задача 5 (9,10 классы).....	30
Задача 6 (9,10 классы).....	32
Задача 7 (9,10,11 классы).....	34
Задача 8 (9,10,11 классы).....	36
<i>Органическая химия</i>	39
Задача 1	39
Задача 2	40
Задача 3	42
Задача 4	43
<i>Химия и Жизнь</i>	45
Задача 1	45
Задача 2	48
<i>Физическая химия</i>	51
Задача 1	51
Задача 2	52
Задача 3	54
Задача 4	55
Задача 5	57
Задания экспериментального тура	61
<i>Девятый класс</i>	61
<i>Десятый класс</i>	64
<i>Одиннадцатый класс</i>	67

Задания первого теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

Неизвестное вещество **X** представляет собой черный кристаллический порошок. Для изучения свойств этого вещества был собран прибор, изображенный на рисунке.



В лодочку помещали навеску **X** и проводили нагревание в токе различных газов в течение нескольких часов. Изменение массы лодочки фиксировали. Результаты опытов приведены в таблице.

Номер опыта	Условия опыта	$\Delta(m)$ – потеря массы вещества в лодочке (% от $m(X)$)	Наблюдения
1	Ar, 300°C	0	Никаких видимых изменений
2	O ₂ , 300°C	82,45	Выделение фиолетовых паров, зеленый порошок в лодочке
3	H ₂ , 300°C	29,33	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневый порошок в лодочке
4	Cl ₂ , 300°C	63,39	Выделение фиолетовых паров, фиолетовый порошок в лодочке
5	Cl ₂ , 1150°C	100	Выделение фиолетовых паров, образование фиолетовых чешуйчатых кристаллов на стенках реактора
6	Ar, 500°C	29,33	Выделение фиолетовых паров, красно-коричневые кристаллы в лодочке
7	Ar, 1100°C	88,0	Выделение фиолетовых паров, мелкие блестящие кристаллы в лодочке

1. Определите вещество **X**, запишите уравнения реакций, подтвердив их расчетом потери массы (Δm) вещества в лодочке (% от массы **X**).

2. Приведите уравнения реакций взаимодействия водного раствора **X** с водным раствором гидрокарбоната натрия (реакция 1), щелочным раствором гипохлорита натрия (реакция 2).

Задача 9-2

Да здравствует мыло душистое, и полотенце пушистое!
К. Чуковский, «Мойдодыр», 1921 г.

Установлено, что моющая способность мыла и других моющих средств зависит от жесткости используемой воды. Жесткостью воды называют суммарную концентрацию катионов, дающих нерастворимые осадки с солями высших жирных кислот (ВЖК), обладающих моющим действием.

1. Жесткость в основном обусловлена присутствием гидрокарбонатов магния и кальция (так называемая карбонатная или временная жесткость). Твердое мыло имеет состав $C_{17}H_{35}COONa$ (стеарат натрия). Образование нерастворимых солей является причиной плохого моющего действия мыла в жесткой воде. Напишите уравнения происходящих при этом реакций (два уравнения).

2. Временную жесткость воды устраняют несколькими способами:

1) кипячением воды (накипь в чайнике образуется именно в результате разложения солей жесткости).

2) пропусканием воды через ионообменник (Na^+Ion^-) – твердый материал, способный участвовать в реакции обмена катиона, заменяющий ионы жесткости на эквивалентное количество Na^+ .

3) Обработкой точно отмеренным количеством кальцинированной соды Na_2CO_3 .

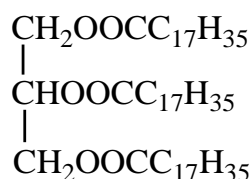
Приведите уравнения реакций, используемых для устранения жесткости по способам 1, 2 и 3 (всего 6 уравнений).

3. Для обеспечения моющего действия мыло должно иметь концентрацию не менее 0.001 моль/л, вода из-под крана содержит по 0.0025 моль/л гидрокарбонатов магния и кальция.

Пренебрегая изменением объема и массы раствора, определите объем, в котором кусок мыла массой 200 г способен обеспечить моющее действие:

1) воды из-под крана; 2) воды после кипячения, считая, что выход реакций разложения 80%.

4. В начале 20-го века мыло (стеарат натрия) получали при сплавлении NaOH с жирами животного происхождения. Составьте уравнение получения стеарата натрия при взаимодействии избытка NaOH со стеариновым жиром, имеющим структуру:



5. Определите массу осадка, образующегося в чайнике при кипячении воды из-под крана объемом 3 л, содержащей по 0.0025 моль/л гидрокарбонат-ионов, если выход реакций разложения составляет 80%. Отношение Mg : Ca в растворе неизменно.

6.1. Предложите в форме уравнений химических реакций причину появления гидрокарбонатов кальция и магния в воде природных источников.

6.2. Гидрогеологические процессы, сопровождающие эти химические превращения, иногда приводят к «провалам» в земле. Как на частоту возникновения «провалов» в такой местности повлияют строительные работы, приводящие к увеличению давления на почву? Ответ поясните на основании принципа Ле-Шателье.

6.3. Объясните постепенное появление бурой мути в прозрачной воде из родника, содержащей гидрокарбонаты, при ее стоянии на воздухе. Предложите химическое объяснение этому явлению (уравнение реакции).

Задача 9-3

Монохлорид йода - интергалогенид, который был первым получен среди всех прочих представителей этого класса веществ. Он представляет собой красную жидкость, которая при температуре кипения (около 97°C) переходит в

газообразное состояние с частичным разложением.

В жидком состоянии хлорид йода обладает некоторой электропроводностью, возникающей вследствие равновесия автоионизации ICl . Существование равновесия автоионизации делает хлорид йода во многом похожим на воду: в нем идут аналогичные воде процессы сольватации, аналогичные «реакции нейтрализации». При автоионизации ICl образуются многоатомные ионы.

Известно, что хлориды калия и алюминия увеличивают электропроводность хлорида йода, при их диссоциации в растворе увеличивается концентрации различных ионов, образующихся при автоионизации хлорида йода, т.е. KCl и AlCl_3 являются аналогами кислоты и основания.

1. Запишите уравнение автоионизации хлорида йода, и уравнения реакций *в ионном виде*, протекающих при добавлении хлорида алюминия и хлорида калия. Какой из этих хлоридов является "кислотой".

Бесцветные хлориды **А**, **Б** и **В** (массовые доли хлора: 54.4%, 85.1%, 60.7% по массе соответственно), взятые в равных количествах (по 0.001 моль), были растворены в равных порциях ICl (по 100 г). При этом, согласно результатам измерения электропроводностей каждой из проб, количество ионов в пробе с веществом **А** в 1.5 раза больше, чем в пробе с **В**.

2. Определите формулы хлоридов **А**, **Б** и **В**. Запишите уравнения реакций **В** и **А** с хлоридом йода (также *в ионном виде*). Плотность паров **А** больше 9 г/л при н.у.

3. Для пробы с веществом **Б** известно, что количество свободных ионов в ней равно таковому в пробе с веществом **В**. Однако в случае вещества **Б** теоретически возможно два направления диссоциации в ICl . Запишите обе реакции **Б** с ICl в *ионном виде*, а также нарисуйте структурные формулы (с учетом пространственного расположения атомов) ионов в возможных продуктах. Укажите геометрическую форму каждой частицы.

При постепенном добавлении к раствору **Б** раствора **А**

электропроводность сначала уменьшалась, а затем вновь стала увеличиваться.

4. Исходя из этих данных, определите, какая из двух предложенных Вами реакций из п. 3 идет в действительности. Приведите сокращенное **ионное** уравнение реакции, объясняющее уменьшение электропроводности при сливании растворов **А** и **Б**.

5. Какой объем раствора **А** необходимо добавить к раствору **Б** для достижения минимума электропроводности? Рассчитайте концентрацию (в моль/л) катиона, присутствующего в растворе в заметных количествах при достижении минимальной электропроводности. Плотность каждого из растворов равна 3.24 г/мл.

Задача 9-4

На уроке зельеварения профессор Северус Снег показал первокурсникам несколько волшебных опытов. На столе у него стояло три колбы, на первый взгляд, с одинаковыми, бесцветными жидкостями. Профессор осторожно взял в руки пипетку и капнул поочередно в каждую колбочку небольшое количество жидкости голубого цвета (раствора вещества **А**). В первой колбе жидкость помутнела, потом дно покрылось толстым слоем зелёного осадка (**реакция 1**). Чудеса! Во второй колбе все зашипело, забурлило, и из горлышка повалила пена (**реакция 2**). Раствор в третьей колбе остался прозрачным, но цвет стал ядовито-травяного оттенка (**реакция 3**). Вот это да! - вскрикнули удивленно Рон и Гарри. Никто не понимал, что же было в колбах, кроме, конечно, Гермионы.

После урока друзья решили узнать у Гермионы, что же такое добавлял профессор, и, что находилось в колбах. Гермиона хотела, чтобы ее друзья лучше узнали химию, и поэтому начала говорить загадками.

- Голубой раствор вещества **А** можно получить растворением в воде природного минерала синего цвета, содержащего катион металла **Х**. Металл **Х** имеет желто-красный цвет. При прокаливании минерала цвет его бледнеет и получается вещество белого цвета (**Y**) (**реакция 4а**). Потеря массы составляет

36.1%. При прокаливании вещества **Y** при более высокой температуре образуется черное твердое вещество (**Z₁**) и выделяются два газа: резкопахнувший **Z₂** и газ **Z₃**, составляющий 21% в воздухе (**реакция 4б**)

- Содержимое первой колбы можно получить, пропуская газ **B** с плотностью 1,964 г/л (н.у.) через избыток раствора гидроксида натрия (**реакция 5**).

- Содержимое второй колбы в лаборатории можно получить действием серной кислоты на бинарное вещество **D** (**реакция 6**), которое содержит 18,93% кислорода. Туда же необходимо добавить секретный ингредиент, обладающий сильным запахом, который окрашивает растворы солей **X** в фиолетовый цвет, иначе опыт не получится.

- В третьей колбе находится насыщенный раствор вещества **C**. Вещество **C** можно получить действием концентрированной H_2SO_4 («купоросного масла») на твердый хлорид натрия (**реакция 7**).

Друзья обрадовались, когда узнали, что то, что показывал профессор, вовсе не магия, а химия, и придумали своё «маленькое чудо». Для этого в аптеке они купили фиолетово-черный порошок **E** (сегодня его уже не купишь), при растворении которого в воде получили фиолетовый раствор **E**.

- В первую пробирку они поместили то же самое вещество, что было у профессора во второй колбе. При добавлении небольшого количества раствора **E** в пробирку все зашипело (**реакция 8**), и потом забурлило и вспенилось (**реакция 9**).

- Во вторую пробирку поместили продукт пропускания сернистого ангидрида через раствор, содержащий большой избыток гидроксида калия (**реакция 10**). При добавлении раствора **E** раствор во второй пробирке стал ядовито зеленым (**реакция 11**).

- Затем они капнули раствор **E** в третью пробирку, в которой находилась жидкость, полученная при пропускании эквимольной смеси оксидов азота (плотность по воздуху 1,310) через раствор гидроксида калия до нейтральной среды (**реакция 12**). В пробирке вдруг появилась «почва» (**реакция 13**).

1. Определите формулу вещества **A** и содержимое каждой из трех колб. Подтвердите расчетом. Напишите уравнения реакций **1 - 7**.
2. Определите состав фиолетово-черного порошка **E**, а также содержимое трех пробирок, которые понадобились друзьям для проведения своего «маленького чуда». Приведите расчеты. Запишите уравнения реакций **8 - 13**.

Задача 9-5

Огонь и лёд

В 60-х годах XX века произошёл удивительный случай. На одном из газопроводов в США закупорило трубы. Когда их вскрыли, оказалось, что они забиты снегом. Дело было летом, трубы лежали на поверхности, и казалось непостижимым, что водяные пары (а они всегда содержатся в газе) могли сконденсироваться и замерзнуть при 20 ° тепла. Позже установили, что причина этого явления – способность воды давать с различными веществами соединения, называемые клатратами.

Типичным примером клатратов является гидрат метана $x\text{CH}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Этот гидрат считается потенциальным источником топлива в будущем. По оценкам учёных, содержание гидрата метана в земной коре может достигать 10^{15} т.

Для того, чтобы определить формулу гидрата метана, 10.00 г образца вещества сожгли (реакция 1) в избытке кислорода в герметичном сосуде. После завершения реакции и охлаждения, в сосуде оказалось 11.67 г воды и газ. Полученный газ пропустили через известковую воду (реакция 2), при этом выпал осадок массой 8.37 г.

1. Запишите уравнения реакций (1), (2). Определите молекулярную формулу гидрата метана, если его молярная масса составляет 956 г/моль. Рассчитайте процентное содержание по массе метана в гидрате.

Кристаллическую структуру гидрата метана можно представить как бесконечно повторяющиеся в пространстве кубики (элементарные ячейки) со стороной 1.2 нм. В состав одного такого кубика входят x молекул метана и y

молекул воды.

2. Используя длину ребра и массу элементарной ячейки, определите плотность гидрата метана. (Используйте значения x и y из пункта 1). Сколько литров метана (298 К, 1 атм) выделится при плавлении одного литра гидрата?

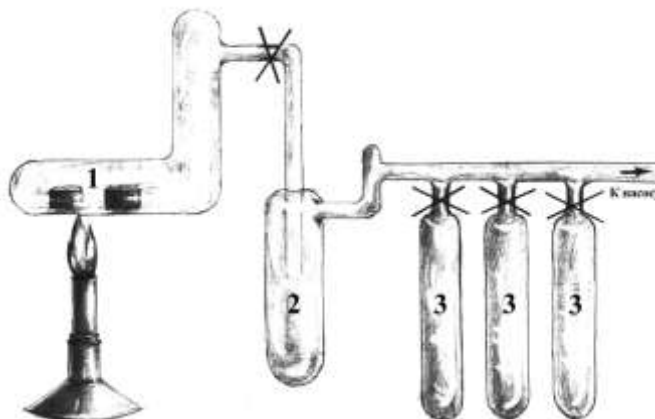
При сжигании 1 моль $x\text{CH}_4 \times y\text{H}_2\text{O}$ в избытке кислорода при температуре 298 К выделяется 6690.4 кДж теплоты.

3. Используя приведённые ниже данные, определите теплоту образования $x\text{CH}_4 \times y\text{H}_2\text{O}$:

а) из простых веществ; б) из метана и воды.

Вещество	CH_4 (газ)	H_2O (ж)	CO_2 (газ)
$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	74.8	285.8	393.5

4. Гидрат метана труднодоступен, его залежи находятся в глубинах Мирового океана и на суше под слоем вечной мерзлоты на глубинах от 500 м до 10 км. Если предположить, что в результате природных катаклизмов земная кора сильно нагреется и весь гидрат, содержащийся в ней, растает, то сколько метана (в объёмных %) будет содержать земная атмосфера? Масса атмосферы равна $5.1 \cdot 10^{18}$ кг.

Десятый класс**Задача 10-1**

Для получения простого вещества **X** можно использовать следующий метод. Вещество **A** оранжевого цвета перемешивается с порошком металла **B**. (Хотя согласно уравнению реакции для получения 1,00 г **X** необходимо 1,81 г **A** и 0,69 г **B**, на практике используется двадцатикратный избыток **B**). Полученная смесь спрессовывается в палочки, которые нагревают до 400 °С в приборе, представляющем собой кварцевую трубку **1**, соединенную с охлаждаемой ловушкой **2**, ампулами для сбора продукта **3** и высоковакуумным насосом. Все части прибора соединяются путем спаивания без использования шлифов. Реакция **A** и **B** сопровождается повышением температуры в трубке до 600 °С. Пары выделяющегося в ходе реакции вещества **X** конденсируются в ловушке, а также на холодных частях соединительных трубок в виде зеркального налета, который необходимо удалять путем нагревания. Когда в кварцевой трубке больше не остается жидкости, нагревание прекращают и отпаивают кварцевую трубку от ловушки, не отключая вакуумный насос, а затем отгоняют продукт из ловушки в ампулы. Заполненные веществом **X** ампулы отпаивают и хранят до использования. (Места отпайки обозначены крестами на рисунке).

1. Не производя вычислений, ответьте, для получения простых веществ какой группы предназначена вышеописанная установка. Ответ обоснуйте.

После окончания реакции в трубке остаются два оксида и избыток непрореагировавшего **B**. В индивидуальном состоянии один из этих оксидов

представляет собой зеленый, а другой белый порошок.

2. Определите формулы всех зашифрованных соединений, запишите уравнение реакции.

Большой избыток **В** позволяет избежать побочной реакции, приводящей к загрязнению продукта.

3. Запишите уравнения реакций, приводящих к загрязнению продукта, одна из которых протекает в кварцевой трубке, а другая – в приемнике. Почему это загрязнение не удастся полностью устранить путем перегонки?

Чистое вещество **Х** используется, например, для получения соединения **У** в реакции с сурьмой.

4. Запишите уравнение этой реакции. На каком свойстве вещества **У**, возникающем под действием электромагнитного излучения, основано его основное применение? Это свойство присуще и веществу **Х**.

Задача 10-2

Элемент **Х** образует высшие галогениды **А**, **Б**, **В**. В лаборатории *чистый* газообразный **А** синтезируют из органической соли **Г**, содержащей 37,55 % С, 2,62% Н в своем составе. При ее разложении образуется органическое вещество **Д** и смесь **А** с некоторым химически инертным газом **У** в соотношении 1:1, которая при 300 К и 1 атм имеет плотность 1,946 г/л (ρ_1) (*реакция 1*). После пропускания этой смеси через воду плотность уменьшается до 1,138 г/л (ρ_2) (при той же температуре и давлении) (*реакция 2*).

Приведенный способ, тем не менее, не является наиболее часто используемым: чаще всего для получения **А** используют реакцию оксида элемента **Х** с минералом **З** и концентрированной серной кислотой (*реакция 3*).

Для получения в лаборатории газообразного **Б** и жидкого **В** достаточно провести обменную реакцию **А** с соответствующим галогенидом алюминия (*реакции 4 и 5*). В промышленности **Б** получают галогенированием оксида элемента **Х** в присутствии угля (*реакция 6*).

При смешивании между собой **А**, **Б** и **В** легко вступают в обменные

реакции, причем в смеси быстро устанавливается равновесие. На первой стадии при этом образуется интермедиат (промежуточное вещество с коротким временем жизни, образующееся в ходе химической реакции и затем реагирующие далее до продуктов реакции), движущим механизмом образования которого является то, что все эти соединения – кислоты Льюиса (кислота Льюиса – соединение, один из атомов в молекуле которого имеет незанятую электронную орбиталь).

Вопросы:

1. Определите соединения **A** – **D**, газ **Y**, минерал **Z**. Приведите расчеты, проведенные Вами в ходе установления формул веществ. Назовите минерал **Z**.

2. Запишите уравнения *реакций 1 – 6*.

3. Предположите строение промежуточного соединения в реакциях обмена между **A** и **B**.

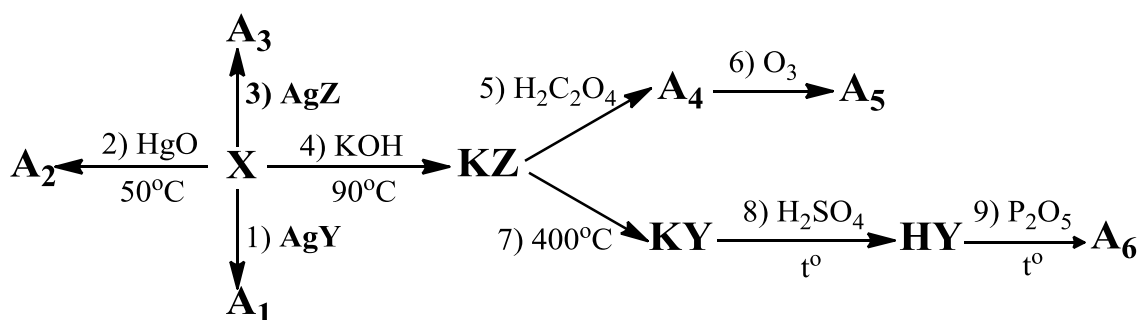
4. Предложите исходные вещества для синтеза четвертого, не упомянутого в задаче высшего галогенида **X**. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Существуют и иные галогениды **X**. Например, хлорид **E**, молекула которого состоит из 8 атомов, представляет собой светлое желто-зеленое вещество. **E** вступает в ряд интересных реакций: с $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$ (восстановитель) **E** дает водородное соединение **Ж** (81,10% **X** по массе), которое содержит столько же атомов **X** в молекуле, сколько и **E**. А при реакции с трет-бутиллитием **E** дает стеклообразный **З**, содержащий такое же число атомов **X** в молекуле. **З** имеет тетраэдрическую симметрию.

5. Определите галогенид **E**, вещества **Ж** и **З**. Приведите структурную формулу **З**.

Задача 10-3

Бинарные соединения A_n , элементов (1) и (2) получают в соответствии с представленной схемой:



Информация о разности массовых долей элементов (1) и (2) в их составе, а также о некоторых физических свойствах приведена в таблице:

Вещество	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
ω ₁ –ω ₂ , %	5,2	63,2	19,3	5,2	–15	–22,4
Свойства	св.-жёлт. жидкость	жёлтый газ	неустойчив	жёлтый газ	красно- бур. жидкость	бесцв. жидкость

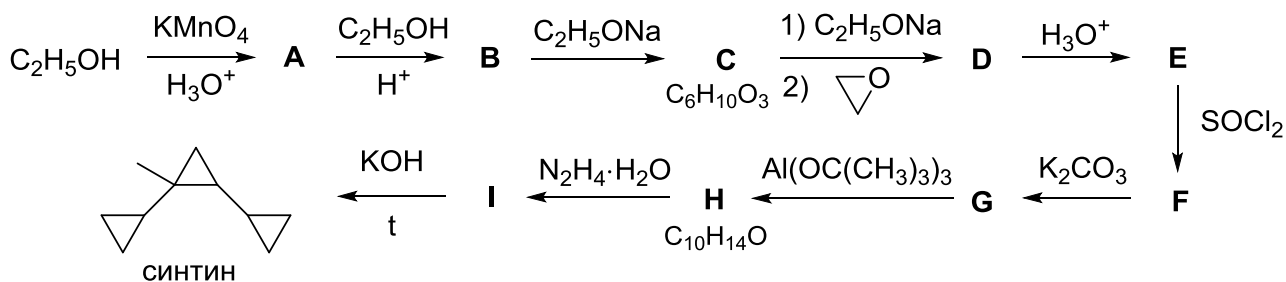
Вопросы:

1. Определите вещества A₁ – A₆. Изобразите структурные формулы веществ A₁ – A₆. Напишите уравнения всех реакций, представленных на схеме (9 реакций).
2. При получении вещества KY необходимо тщательно очистить KZ от возможных примесей. Приведите уравнение побочной реакции, происходящей при разложении KZ.
3. Составьте уравнение реакции, протекающей между Na₂[Pb(OH)₄] и A₄.

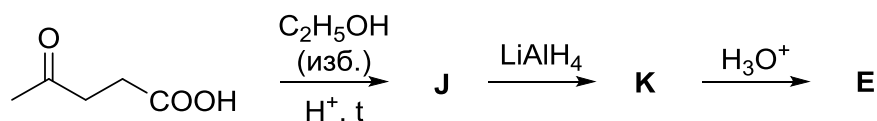
Задача 10-4

В 1960 г. советскими учеными в качестве высокоэнергетического ракетного топлива был разработан **синтин** - 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан. В 1980–1990-х гг. он использовался как топливо в ракете-носителе «Союз-У2», в разгонных блоках «ДМ» и двигателе корабля «Буран». На фоне других жидких ракетных топлив синтин выделяется большой удельной теплотой сгорания, высокой плотностью, текучестью и чрезвычайной химической стабильностью – его срок хранения практически неограничен. Однако после распада СССР из-за высокой стоимости его производство было прекращено.

Ниже приведена схема синтеза синтина из этанола:



Вещество **Е** может быть получено также из левулиновой кислоты, продукта переработки биомассы, по следующей схеме:



1. Напишите структурные формулы соединений **А–К**, учитывая, что превращение **Г** в **Н** представляет собой альдольно-кетоновую конденсацию.

2. При использовании указанного метода синтеза синтин образуется в виде смеси изомеров в соотношении 56:44 с преобладанием *цис*-продукта, который менее стабилен, чем *транс*-изомер на 2.5 кДж/моль. Стандартная теплота образования этой смеси, использовавшейся в качестве топлива, равна -133.0 кДж/моль. Определите, чему равны стандартные теплоты образования каждого изомера синтина.

3. Запишите уравнение реакции сгорания синтина в кислороде. Определите мольный тепловой эффект сгорания синтина и количество теплоты, выделяющейся при сгорании 1 кг синтина, полученного по приведённой схеме.

Стандартные теплоты образования: газообразной воды: 241.8 кДж/моль, а углекислого газа: 393.5 кДж/моль. (Зависимостью теплоты образования от температуры следует пренебречь)

Задача 10-5

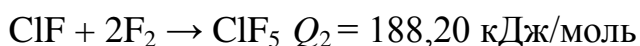
Энергия связи – это положительная величина, равная энергии, которую необходимо затратить на разрыв 1 моль связей данного типа. Как в этой задаче, так и во многих других расчетах, под энергией связи понимается средняя энергия разрыва всех связей данного типа в молекуле.

В термохимических расчётах, связанных с органическими реакциями,

часто применяют приближение, согласно которому энергия связи C–X для какого-либо вида атомов X не отличается в различных соединениях. Это приближение часто оказывается оправданным.

Однако далеко не всегда такое приближение срабатывает для неорганических соединений. Так, энергия связи Cl–F в различных фторидах хлора сильно отличается: в ClF₃ она на 14,2 % больше, чем в ClF₅, и на 31,2 % меньше, чем в ClF.

1. Исходя из данных теплот реакций, определите средние энергии связи Cl–F в трёх фторидах хлора, а также энергию связи в молекуле F₂.



2. Зная, что энергия связи в молекуле хлора равна 242,6 кДж/моль, определите теплоты образования трёх фторидов хлора.

При реакциях фтора с хлором при разных соотношениях реагентов получают разные фториды хлора или их смеси. На выход каждого фторида влияют его термохимические характеристики.

3. Равновесный выход какого фторида хлора будет увеличиваться по сравнению с равновесными выходами других продуктов при увеличении температуры проведения реакции? Ответ объясните.

В сосуд объёмом 0,750 л поместили смесь хлора с фтором, которая при температуре 300 К создавала давление 1,502 бар. Смесь нагрели, подвергли облучению светом, после чего охладили до 280 К. Конечные давление и плотность при 280 К составили 0,788 бар и 2,781 г/л соответственно. Известно, что в конечном состоянии в сосуде содержалось 4 газообразных вещества, из которых одно – простое.

4. Определите, какое именно простое вещество содержалось в сосуде после опыта, если количество полученного ClF₅ меньше количеств других фторидов хлора. Ответ объясните. Определите количество этого простого вещества до и после опыта.

5. Определите количества всех сложных веществ в конечной смеси, если известно, что количество выделившейся за счёт химических процессов теплоты равно 3,144 кДж. В решении приведите Ваши расчёты.

Одиннадцатый класс**Задача 11-1**

160 лет назад, в 1857 году, российским химиком Л.Н. Шишковым были синтезированы новые вещества **А** и **Б**. Шишковым **Б** получено реакцией **А** со смесью азотной и серной кислот (*реакция 1*). **А** может быть получено из кислоты **В** при ее декарбоксилировании.

Вещество **А** – одноосновная кислота средней силы ($pK_a = 0,17$). 2,00 г **А** растворили в воде и объем раствора довели до 100,00 мл (**раствор 1**). Аликвоту полученного раствора **объемом 10,00 мл** оттитровали стандартизированным раствором гидроксида натрия, объем щелочи, пошедший на титрование, составил в среднем 4,69 мл. При этом на титрование 10,00 мл этого раствора гидроксида натрия пошло 20,99 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1345 М.

1. Определите концентрацию гидроксида натрия в растворе-титранте (далее в задаче для титрования используется этот раствор гидроксида натрия)

2. Вычислите молярную массу **А**.

3. Рассчитайте pH **раствора 1** и степень диссоциации кислоты в нём.

Вещество **Б** представляет собой бесцветную маслянистую жидкость (плотность 1,639 г/мл), которая кипит без разложения при температуре 125,7°C и давлении 101325Па (плотность паров в этих условиях составляет 5,99 г/л).

При гидролизе 1,00 мл **Б** в 100 мл теплой воды образуется газ легче воздуха, а в растворе остается только азотная кислота (*реакция 2*). Объем этого раствора довели до 250 мл, на титрование алиquotы этого раствора **объемом 10 мл** пошло 4,74 мл стандартизированного раствора гидроксида натрия.

Б **объемом 5,00 мл** растворили в концентрированном растворе гидроксида калия (*реакция 3*), после завершения реакции **объем** полученного раствора довели до 250 мл (**раствор 2**).

К порции **раствора 2** **объемом 5,00 мл** добавили концентрированный раствор соляной кислоты. При этом выделялось большое количество газовой смеси бурого цвета (*реакции 4а и 4б*). Эта смесь при пропускании в баритовую воду дает белый растворимый в кислотах осадок, масса которого после

просушки составляет 0,165 г.

Если к порции **раствора 2** добавить разбавленный раствор соляной кислоты до кислой среды, а затем избыток твердого йодида калия, то раствор приобретает интенсивную коричневую окраску (*реакция 5*). Из раствора при этом выделялся бесцветный бинарный газ с плотностью, близкой к плотности воздуха.

4. Определите вещества **А** и **Б**, если известно, что **Б** состоит только из трех элементов. Состав подтвердите расчетом. Назовите эти вещества.

5. Запишите уравнения *реакций 1 – 5*.

6. Нарисуйте структурную формулу **В**.

Кислота **А** и анион кислоты A^- обладают интересной электронной структурой. Было выяснено, что существует два таутомера **А**, один из которых содержит внутримолекулярную водородную связь, и две резонансные структуры A^- .

7. Нарисуйте структурные формулы таутомеров **А** и резонансных структур A^- . Какие из них являются плоскими?

Задача 11-2

Минералы **Y₁**, **Y₂** и **Y₃** состоят из четырёх одинаковых элементов и представляют собой прозрачные негигроскопичные кристаллы. При нагревании выше 200 °С все они превращаются в вещество **Х**, также встречающееся в природе в виде минерала.

При растворении 10 г **Y₁** и 10 г **Y₃** в 100 г воды образуется раствор вещества **Х** с массовой долей 10 %.

Насыщенный при 25 °С раствор вещества **Х** можно приготовить, постепенно растворяя 26,75 г **Y₂** небольшими порциями в 100 г воды. При смешении получившегося раствора с избытком водного раствора хлорида бария образуется 29,125 г белого осадка, который не растворим ни в щелочах, ни в кислотах.

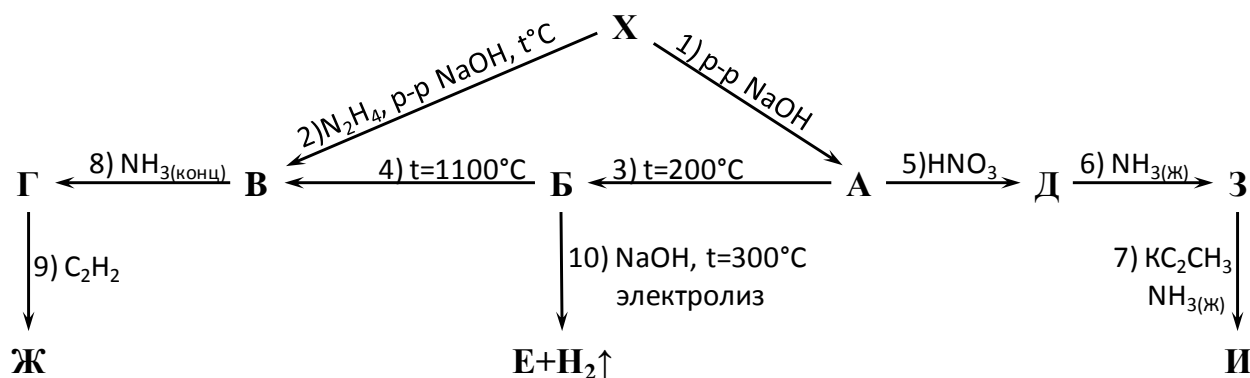
Y₂ можно получить из **Y₁** осторожным нагреванием до 63 °С. При этом

масса твёрдого остатка после этого составляет 85,60 % от исходной.

1. Определите состав перечисленных в тексте задачи минералов.

2. Какую окраску имеют минералы $Y_1 - Y_3$ и вещество X ? Обоснуйте сделанное предположение.

Ниже приведена схема превращений, в которых принимает участие вещество X :



Вещества A , B , B нерастворимы в воде. Вещество $Ж$ после высушивания теряет 10,59 % своей массы и становится склонными к детонации при незначительном нагревании или механическом воздействии. При взаимодействии 1,840 г $З$ с 1,126 г $KC\equiv CCH_3$ раствор становится зеленым, а после удаления растворителя и некоторых продуктов реакции в вакууме, остается 0,738 г желтого $И$. При растворении 0,01 моль $Е$ в разбавленной серной кислоте выделяется 112 мл (н.у.) бесцветного газа, поддерживающего горение.

3. Определите формулы веществ $Е$, $Ж$, $З$ и $И$. Напишите уравнения всех упомянутых в схеме реакций (10 реакций).

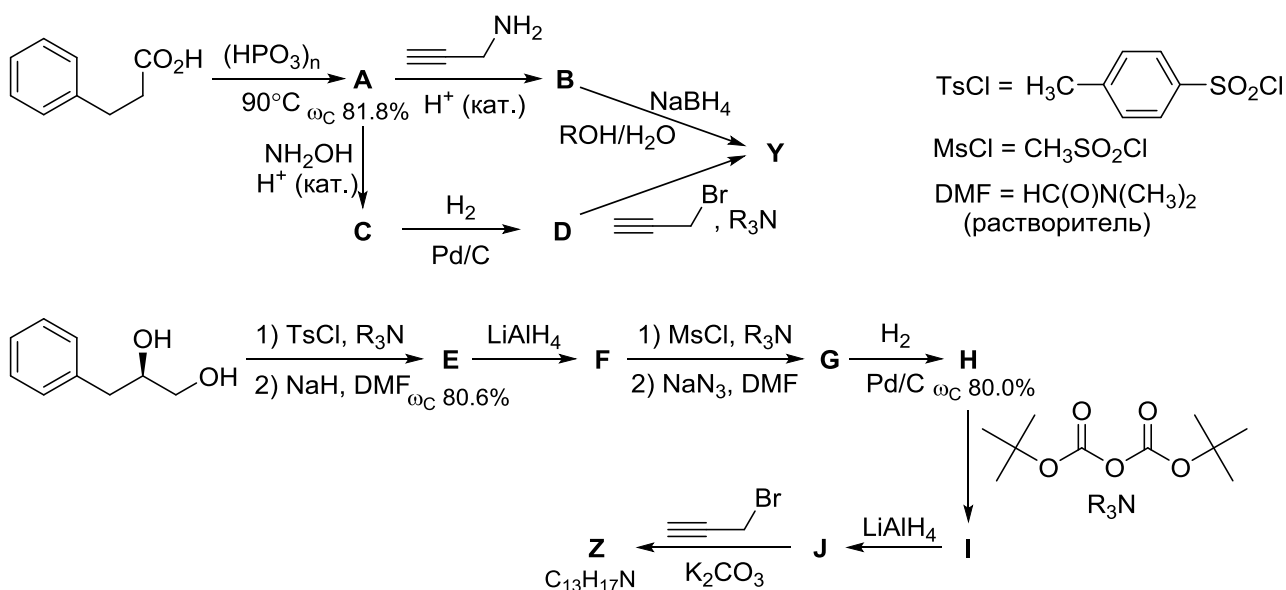
Задача 11-3

Болезнь Паркинсона является одним из наиболее распространённых неврологических заболеваний, которым страдает около 1% людей старше 60 лет. Характерными симптомами этой болезни являются мышечная ригидность, тремор, низкая двигательная активность и др. Болезнь Паркинсона вызвана прогрессирующей гибелью нейронов, вырабатывающих нейромедиатор

дофамин (2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин). В настоящее время болезнь Паркинсона является неизлечимой, однако существует ряд лекарств, облегчающих её симптомы. Наиболее распространённым антипаркинсоническим препаратом является «леводопа», действующим веществом которого является *L*- α -аминокислота **X**, которая в организме превращается в дофамин в результате реакции декарбоксилирования.

1. Приведите структурные формулы дофамина и соединения **X** (с указанием конфигурации хиральных центров).

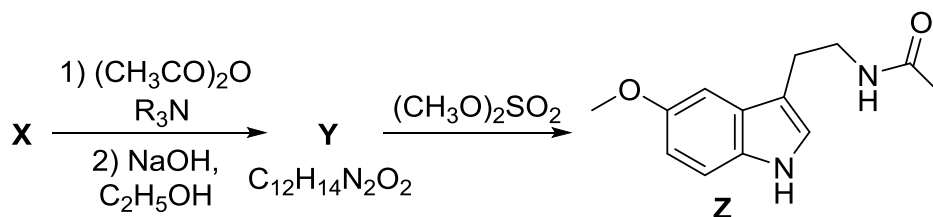
Другим подходом к лечению болезни Паркинсона является использование препаратов, которые подавляют активность ферментов, расщепляющих дофамин. К таким препаратам относятся разагилин (**Y**) и селегилин (**Z**), ингибирующие фермент моноаминоксидазу типа Б (МАО-Б). Ниже приведены схемы синтеза этих соединений (для **Y** приведён синтез рацемической смеси энантиомеров).



2. Приведите структурные формулы соединений **A–J**, **Y** и **Z**. Для соединений **E–J** и **Z** укажите стереохимию хиральных центров (при отсутствии стереохимии каждая структура оценивается с понижающим коэффициентом).

Задача 11-4**Здоровый сон и отличное настроение***Единство и борьба противоположностей**Энгельс, один из законов диалектики*

Регуляцию сна и биоритмов человека в зависимости от уровня освещённости обеспечивает заметное изменение концентрации гормона мелатонина (**Z**) в крови в течение суток. В организме человека мелатонин под действием ферментов синтезируется из серотонина (**X**), который в свою очередь образуется из аминокислоты триптофана в двухстадийном процессе под действием ферментов гидроксилазы и декарбоксилазы. Однако мелатонин может быть получен из серотонина и химическим путем по приведенной ниже схеме.



Серотонин является нейромедиатором и отвечает за многие функции в организме, в том числе за эмоции, познавательную активность, творческое мышление и двигательную систему. Дефицит серотонина приводит к появлению усталости и нарушает выработку мелатонина, что в свою очередь ухудшает качество сна. Для нормализации суточных ритмов мелатонин используется как лекарственный препарат и может приниматься в таблетках для облегчения засыпания и в качестве антидепрессанта.

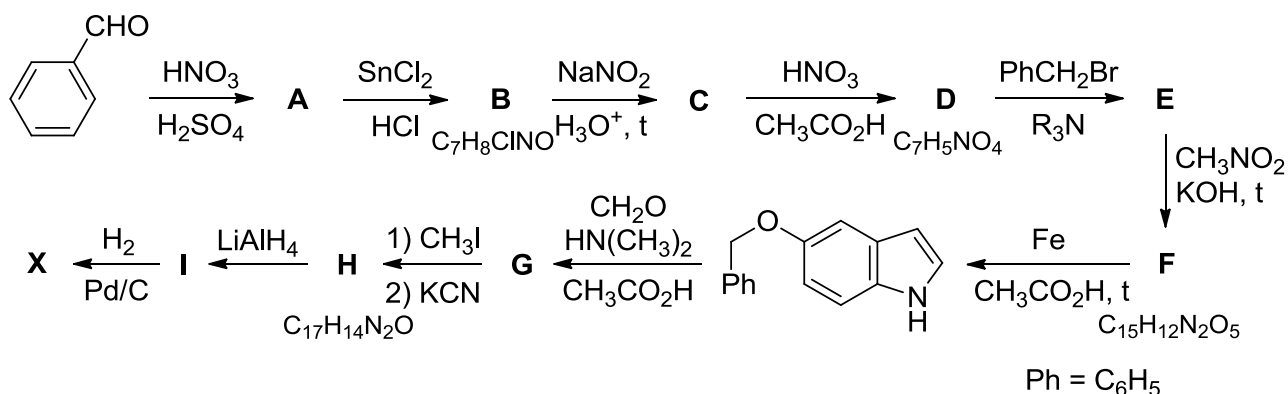
1. Какие вещества называют ферментами? Чем они отличаются от промышленных катализаторов?

2. Приведите структурные формулы серотонина **X** и вещества **Y**.

3. Превращение **X** в **Y** представляет собой двухстадийный процесс, поскольку при действии на **X** избытком уксусного ангидрида (что необходимо для обеспечения полной конверсии **X**) наряду с **Y** образуются и другие вещества, которые при обработке щелочью превращаются в **Y**. Приведите

структурную формулу одного из таких побочных веществ.

Ниже представлена схема превращений, иллюстрирующая химический способ получения серотонина **X** из бензальдегида.



4. Известно, что стадия превращения **E** в **F** представляет собой разновидность альдольно-кетоновой конденсации, а **G** образуется в результате аминометилирования. Расшифруйте схему превращений и напишите структурные формулы продуктов **A–I**.

Задача 11-5

Восстановление углекислого газа водородом – одна из самых изучаемых реакций в газовой фазе. Ее активно исследуют, надеясь уменьшить парниковый эффект углекислого газа и научиться производить дешевое топливо из воздуха. Для получения полезных продуктов реакции в относительно мягких условиях используют разнообразные гетерогенные катализаторы, например наночастицы платиновых металлов, нанесённые на инертную подложку.

В одном из экспериментов смесь CO₂ и H₂, взятых в различных соотношениях, нагревали в камере постоянного объема до 350 °С в присутствии Rh катализатора. Катализатор представлял собой кубики металла размером 37 нм, нанесенные на поверхность Al₂O₃. В этих условиях протекают только две конкурирующие реакции – одна с изменением числа молекул (продукт **I**), другая – без (продукт **II**).

1. Напишите уравнения обеих реакций, если известно, что все продукты легче воздуха.

Некоторые результаты экспериментов представлены в таблице

№ эксп.	Температура, К	Начальное давление, атм		Давление через 5 мин, атм	
		$p_0(\text{CO}_2)$	$p_0(\text{H}_2)$	Общее	$p(\text{H}_2\text{O})$
1	623	0.20	1.00	1.08	0.16
2	623	0.20	1.50	1.52	
3	623	0.10	0.50	0.56	
4	663	0.20	1.00	0.90	

2. Селективность катализатора по отношению к продукту можно определить как долю реагента, превратившегося в этот продукт, от общего количества израсходованного реагента. Найдите парциальные давления продуктов **I** и **II** в первом опыте и рассчитайте селективность катализатора по отношению к **I**.

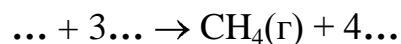
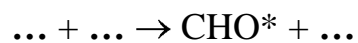
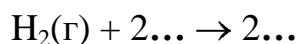
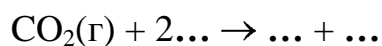
3. Определите кинетические порядки по реагентам в реакции 1, т. е. коэффициенты x и y в выражении для средней скорости реакции:

$$r = \frac{\Delta p_1}{\Delta t} = k p_{\text{CO}_2}^x p_{\text{H}_2}^y$$

Рассчитайте энергию активации реакции образования **I**.

4. При освещении селективность катализатора резко возрастает: скорость образования продукта **I** увеличивается в 10 раз при температуре 623 К, тогда как скорость образования продукта **II** практически не меняется. Оцените энергию активации фотокаталитической реакции образования **I**.

5. Механизм образования **I** можно описать упрощенной схемой:



Все стехиометрические коэффициенты указаны, не все реакции элементарны. Заполните пропущенные места (свободный активный центр на поверхности катализатора обозначьте (*), любую частицу X на поверхности – X*).

6. Наночастицы катализатора приготовили из 12 мг кристаллогидрата хлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нанесли на оксид алюминия общей поверхностью 10 м^2 . Рассчитайте удельную поверхность наночастиц родия (в $\text{м}^2/\text{г}$, поверхность соприкосновения с подложкой не учитывайте). Считая, что катализатор распределен по подложке равномерно, оцените, во сколько раз среднее расстояние между частицами катализатора на подложке больше размера самих частиц?

Справочные данные:

Плотность родия 12.4 г/см^3 .

Уравнение Аррениуса: $\ln k(T) = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$

Задания второго теоретического тура

Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». 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, причем из блока «Неорганической химии» можно выбирать только из задач 5, 6, 7, 8;

- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока, причем из блока «Неорганической химии» можно выбирать только из задач 7, 8.

Желаем удачи!

Неорганическая химия**Задача 1 (9 класс)**

При пропускании электрического тока силой 0,2 А через 50 мл жидкости **X** на одном из двух платиновых электродов сразу же (t_0) началось выделение газа (катодное и анодное пространство разделены). Вскоре ($t_1 = 51$ мин. 30 сек.) газ начал выделяться и на втором электроде. Спустя некоторое время (t_2) электролиз закончили. Газы, выделяющиеся на электродах в разные моменты времени, пропускали через водный раствор йодида калия. Сделанные при этом наблюдения приведены в таблице:

Момент отбора пробы газа	Наблюдения, сделанные при пропускании через водный раствор йодида калия...	
	...газа, выделяющегося на первом электроде	...газа, выделяющегося на втором электроде
t_0	Раствор вначале приобрёл коричневую окраску, которая через некоторое время исчезла.	–
t_1	Раствор вначале приобрёл коричневую окраску, которая через некоторое время исчезла.	Видимых изменений не произошло.
t_2	Видимых изменений не произошло	Видимых изменений не произошло.

Электроды извлекли из раствора и взвесили. Оказалось, что масса второго электрода увеличилась на 0,2048 г.

1. Определите качественный и количественный состав исходной жидкости, если известно, что массы осадков, образующихся при смешении равных объёмов этой жидкости (50 мл) со взятыми в избытке водными растворами фосфата натрия и ацетата свинца (II), равны 0,5080 и 1,2541 г, соответственно.

2. Какое время проводили электролиз ($t_2 - ?$), если объёмы газообразных продуктов, выделившихся на обоих электродах оказались равны?

3. Напишите уравнения всех упомянутых в тексте задачи реакций.

Примечание. При расчетах используйте формулу:

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (z \cdot F),$$

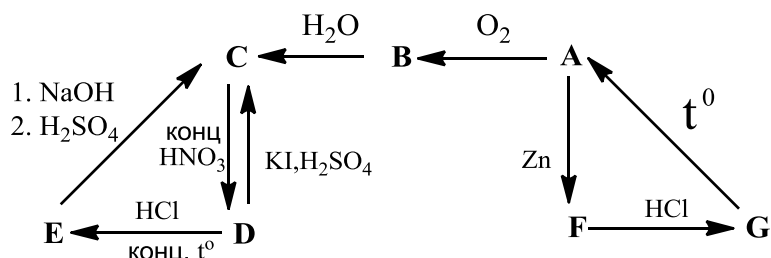
где m – масса вещества, образовавшегося на катоде или аноде, [г], M – его молярная масса, [г/моль]; I – сила тока, [А]; t – время электролиза, [с]; z – количество принимаемых или отдаваемых электронов, которое приходится на 1 молекулу образующегося на электроде вещества, $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея (заряд 1 моль электронов).

При расчетах примите, что выходы по току составляют 100%.

Задача 2 (9 класс)

*животное + самолет
(загадка)*

Простое вещество **A** участвует в цепочке превращений:



Известно, что **B** представляет собой белый порошок, при растворении в воде дающий кислую реакцию среды, **C** – бесцветную ядовитую жидкость, а **G** – бесцветный ядовитый газ. Соединение **H** – первое органическое производное **A**, представляющее собой дурно пахнущую жидкость (7.08% кислорода, 21.24% углерода по массе), – было получено действием хлорида **E** на водный ацетат калия. Реакция сопровождается выделением углекислого газа.

Задание:

1. Определите, о каких веществах идет речь в задаче (вещества **A** – **G**), напишите уравнения всех представленных на схеме реакций (10 реакций).
2. Определите состав **H** и приведите уравнение реакции его образования.
3. Объясните, почему **E** не образует димеров в паровой фазе, в отличие от AlCl_3 ?
4. Реакция $\text{G} \rightarrow \text{A}$ имеет некоторое аналитическое значение по сей день, приведите уравнения реакций, позволяющих отличить **A**, образующийся в

виде серого налета, от его более тяжелого аналога по таблице Менделеева?

Задача 3 (9 класс)

Юный химик взял в лаборатории белый порошок бинарного соединения **А**, содержащего элемент **Х**, растворил в холодной воде (**р-ция 1**). После этого добавил в полученный раствор избыток раствора гидроксида натрия и пропустил через него ток хлора (**р-ция 2**). При этом образовался бесцветный раствор вещества **Б**.

Раствор соли **Б**, в котором содержался также избыток гипохлорита натрия, Юный химик смешал с раствором бледно-розовой соли **В** металла **У**. При этом получился ярко-красный раствор (**р-ция 3**), при высаливании¹ этиловым спиртом из раствора выпал осадок кристаллогидрата **Г**.

Для анализа полученного вещества Юный химик нагревал 0,5000 г **Г** его при 150°C пока масса не перестала изменяться, масса остатка составила 0,3664 г (**р-ция 4**). Далее Юный химик пропустил в ток сернистого газа в водный раствор 0,5000г **Г** (**р-ция 5**). После прекращения реакции он нагрел раствор для удаления избытка сернистого газа из раствора и разделил его на две равные части. К первой он добавил небольшой избыток нитрата серебра (**р-ция 6**). При этом выпал желтоватый осадок **Д** массой 0,1452 г. А после отделения осадка к фильтрату Юный химик добавил небольшой избыток раствора хлорида бария (**р-ция 7**). Выпавший белый осадок **Е** он отделил высушил и взвесил, его масса составила 0,6252 г. Вторую часть раствора Юный химик охладил и добавил к ней раствор гидросульфида аммония (**р-ция 8**). При этом образовался осадок розового цвета **Ж**, содержащий металл **У**, который Юный химик отделил и высушил в атмосфере азота при 100°C, масса осадка составила 0,0179 г.

¹ при добавлении этилового спирта снижается растворимость вещества **Г**

Дополнительная информация:

Вещество **А** способно реагировать с угарным газом даже при комнатной температуре (**р-ция 9**). В результате этого взаимодействия образуется простое вещество **З**, которое окрашивает крахмал, и бесцветный газ **И**, входящий в состав воздуха, с относительной плотностью по водороду равной 21.83.

Вещество **Б** является солью кислоты **К**, которая образует среднюю соль серебра **Л**.

Известно, что соль **В** дает осадок **Е** с солями бария. В природе металл **У** встречается в виде оксида **М**.

Массовые доли элементов **Х** и **У** в некоторых соединениях:

	А	Б	В	Д	Л	М
$\omega(X), \%$	76.04	43.18		54.05	16.65	
$\omega(Y), \%$			19.84			63.20

Вопросы:

1. Определите элементы **Х**, **У**, вещества **А** - **М**. Ответ обоснуйте. Состав **А**, **Б**, **В**, **Д**, **Л**, **М** подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций (**1** – **9**). Реакции **6 - 8** напишите в сокращенной ионной форме.
3. Почему вещество **Ж** юный химик сушил в атмосфере азота? Что произойдет, если нагревать это вещество на воздухе, напишите уравнение реакции.

Задача 4 (9 класс)

Соли неорганической кислоты **Х1**, содержащей элемент **А**, могут быть получены при взаимодействии бинарного газообразного соединения **А1** и кислых солей кислоты **Х2** (**реакция 1**). Раствор безводной кислоты **Х1** в диэловом эфире разлагается выше -5°C на соединение **А1** и **А2** - ангидрид устойчивой кислоты **Х3** (**реакция 2**).

Натриевую соль **А3** кислоты **Х1** используют как «фиксаж» в фотографии для растворения бромида серебра (**реакция 3**). Из этого раствора может быть

выделена соль **A4**, содержащая 19.32 % серебра и 34.35 % элемента **A**.

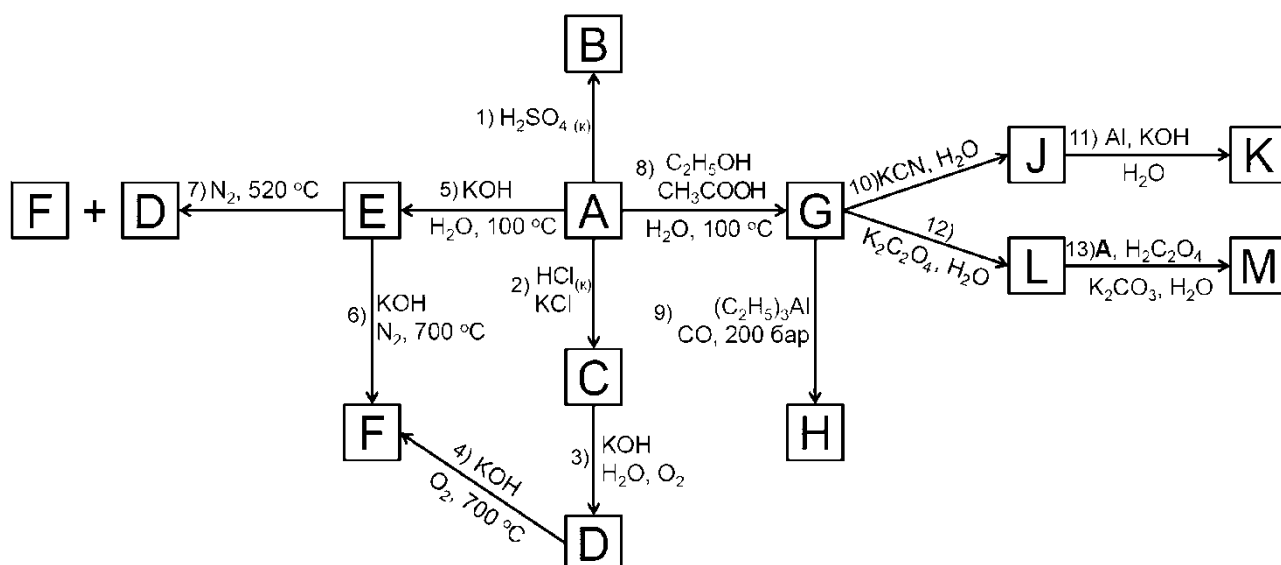
Кислые соли кислоты **X2** – восстановители умеренной силы. В реакции с иодом, используемой в объемном анализе, получаются соли кислоты **X3** (**реакция 4**). При взаимодействии цинковой пыли при низких температурах с ангидридом кислоты **X2** получается соль кислоты **X4** (**реакция 5**). Безводная натриевая соль **A5** кислоты **X4** содержит 26.43% натрия. Соль **A5** при нагревании в качестве одного из продуктов дает **A3** (**реакция 6**).

Кислота **X5** входит в состав антинакипина и применяется для очистки промышленных аппаратов. Она может быть получена при взаимодействии **A2** с эквимольным количеством аммиака (**реакция 7**). Соли кислоты **X5** находят применение в пиротехнике. Калийную соль **A6** кислоты **X5** получают при взаимодействии кислоты **X5** с кислой солью кислоты **X3** в присутствии гидроксида кальция (**реакция 8**).

1. Определите элемент **A**. Ответ обоснуйте.
2. Установите формулы соединений **X1 – X5** и **A1 – A6**. Во все упомянутые соединения входит элемент **A**.
3. Напишите уравнения реакций **1 – 8**. Реакции **1, 4, 5** напишите в сокращенной ионной форме.
4. В газовой фазе молекулы **A2** находятся в равновесии с тримером. Изобразите строение молекулы **A2**, тримера **A2**, аниона кислоты **X4** и кислоты **X5**.

Задача 5 (9,10 классы)

Элемент **X** имеет огромное значение в металлургии, при производстве гальванических элементов и в тонком органическом синтезе, а его соединения демонстрируют чрезвычайно разнообразную окраску. В лабораторных условиях соединения элемента **X** во всех доступных ему степенях окисления можно получить, исходя из вещества **A**, разбавленный водный раствор (малинового цвета) которого находит широкое применение в быту в качестве антисептического средства. Примеры подобных синтезов показаны на схеме.



Все зашифрованные вещества содержат элемент **X**. **A**, **C** – **M** – кристаллические вещества, бинарное соединение **B** – жидкость. Окраска соединений и содержание элемента **X** в некоторых из них приведены в таблице.

Соединение	Цвет соединения	Массовое содержание элемента X , %
A	Темно-фиолетовый	34,76
B	Темно-зеленый (в отраженном свете), темно-красный (в проходящем свете)	49,55
C	Черный	15,88
D	Темно-коричневый (бурый)	
E	Темно-зеленый	
F	Синий	
G	Светло-розовый	22,42
H	Золотистый	
J	Синевато-фиолетовый	13,03
K	Белый	
L	Светло-розовый	30,69
M	Красно-фиолетовый	11,20

При небольшом нагревании 0,1 моль вещества **C** среди продуктов его разложения можно обнаружить 14,9 г KCl и удушливый желто-зеленый газ (реакция 14), на полное поглощение которого требуется 160 мл 1,25 М горячего раствора NaOH (реакция 15).

При растворении 0,1 моль вещества **F** в воде образуется зеленый раствор вещества **E** ($\text{pH} > 7$) и выпадает осадок **D** массой 4,35 г (*реакция 16*). Нейтрализация зеленого раствора приводит к постепенному выпадению дополнительного количества осадка **D** и изменению окраски раствора на малиновую, связанную с образованием **A** (*реакция 17*).

В соединениях **G**, **J** и **L** степень окисления **X** одинаковая; в **J**, **K** и **M** координационное число центрального иона равно шести; этанол в реакции **8**, триэтилалюминий в реакции **9** и алюминий в реакции **11** – восстановители.

Вопросы:

1. Напишите все приведенные на схеме уравнения реакций (13 уравнений). Установите и подтвердите расчетом состав соединений **A**, **B**, **C**, **G**, **J**, **L** и **M**.
2. Напишите уравнения *реакций 14 – 17*.
3. Изобразите строение соединения **H**.

Задача 6 (9,10 классы)

X – серебристо-белый переходный металл, входящий в состав сплава, обладающего эффектом памяти формы². Тонкий порошок металла **X** реагирует при нагревании с кислородом, с образованием оксида **A**, это соединение является белым пигментом в красках. Спеканием металла **X** с его оксидом **A** можно получить **B**. При взаимодействии **A** с углем и хлором при высокой температуре образуется газообразный в условиях реакции **C**, при нормальных условиях это жидкость.

Металл **X** растворяется в соляной кислоте, при этом образуется фиолетовый раствор вещества **D**. Металл **X** реагирует с иодом в ацетонитриле (CH_3CN), из полученного раствора может быть выделено в кристаллическом виде парамагнитное вещество **E**. В этом ионном соединении катион металла **X**

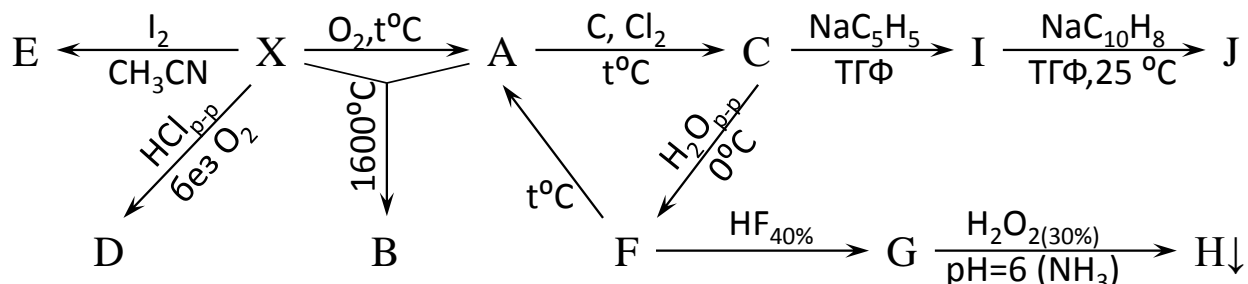
² Сплав с памятью формы при нагревании возвращается к первоначальной форме после деформации

находится в октаэдрическом окружении³ атомов азота, а все анионы идентичны.

Вещество **С** гигроскопично и «дымит» на воздухе. При взаимодействии **С** с холодной водой образуется белое вещество **Г**, нагреванием которого можно получить **А**. Вещество **Г** называют кислотой, но с щелочами оно практически не реагирует, зато растворяется в плавиковой кислоте с образованием вещества **Г**, которое существует только в растворе. Если к раствору **Г** добавить перекись водорода и нейтрализовать избыток плавиковой кислоты с помощью раствора аммиака, то при $\text{pH}=6$ почти количественно выпадает диамагнитное вещество **Н**.

При добавлении **С** к раствору цикlopentadiенилнатрия в тетрагидрофуране (ТГФ) образуется вещество **И**, которое может быть перекристаллизовано из толуола.

Ж синтезируют, добавляя раствор **И** к раствору натрия и нафталина в ТГФ при 25°C . Пирофорные кристаллы **Ж** получают перекристаллизацией из бензола.



В-во	$\omega(\text{X}), \%$	Цвет	В-во	$\omega(\text{X}), \%$	Цвет
В	66.6	фиолетовый	Н	20.9	ярко-желтый
Е	3.33	черный	И	19.2	ярко-красный
Г	41.3	белый	Ж	26.9	зелёный

- 1) Определите металл **Х** и вещества **А - Ж**, ответ обоснуйте. Состав **В, Е, Г, Н, И, Ж** подтвердите расчетом.
- 2) Напишите уравнения всех реакций согласно приведенной схеме.
- 3) Напишите уравнение реакции **Г** с раствором NaOH и **А** с расплавом NaOH .
- 4) Приведите химический состав и название минерала металла **Х**.

³ Вокруг атома **Х** ближайшие соседи располагаются в вершинах октаэдра (правильный многогранник с шестью вершинами)

Задача 7 (9,10,11 классы)

Летучее красное бинарное вещество **Y** (массовая доля более тяжёлого элемента 63,12%) является одним из сильнейших окислителей и может быть получено из простых веществ путём нагревания в электрической дуге одного из них в атмосфере другого (**реакция 1**). При нагревании **Y** способно разлагаться, давая в числе прочих продуктов **Y₁** (**реакция 2**). При разложении только до **Y₁** потеря массы составляет 6,15%. **Y₁** также имеет красный цвет, в твёрдой фазе оно представляет из себя тетрамер, а в газовой фазе мономерно и способно диспропорционировать на **Y** и **Y₂** (**реакция 3**). При проведении реакций 1, 2 и 3 было обнаружено побочное образование на стенках сосуда коричневого налёта, который оказался солью **I**, содержащей в своём составе 3 элемента (массовая доля самого тяжёлого элемента 57,20%). Эта соль в чистом виде имеет оранжево-красный цвет и относительно стабильна (возгоняется при 100°C), хотя также является очень сильным окислителем. Соль **I** образуется в ходе данного эксперимента из-за побочной реакции бесцветного газа **X** (одного из компонентов воздуха) с **Y** (**реакция 4**) и, с точки зрения стехиометрии, является продуктом присоединения 1:1 **X** и **Y**, однако данная реакция является окислительно-восстановительной.

Возможность получения **I** натолкнула исследователей на мысль о возможности проведения аналогичной реакции с получением «соли **II**» (которая также должна была бы содержать 3 элемента, а массовая доля самого тяжёлого из них должна была бы составлять 44,30%) при замене **X** на бесцветный тяжёлый газ **A** («**реакция 5**») по причине близких значений некоторого параметра для молекул этих газов. Реакция между данными веществами действительно имела место, были получены твёрдые продукты, содержащие непреходный элемент **Z** (это, по сути, положило начало химии данного элемента и развеяло многие мифы, бытовавшие вокруг элемента **Z** и его аналогов).

Вскоре из **A** удалось синтезировать бинарные вещества **B**, **C** и **D**, массовые доли более лёгкого элемента в которых составляют 22,4%, 36,7% и

46,5% соответственно, используя один и тот же реагент при разных условиях (**реакции 6-8**). Существование и относительная стабильность этих веществ позволили значительно расширить представления о химической связи.

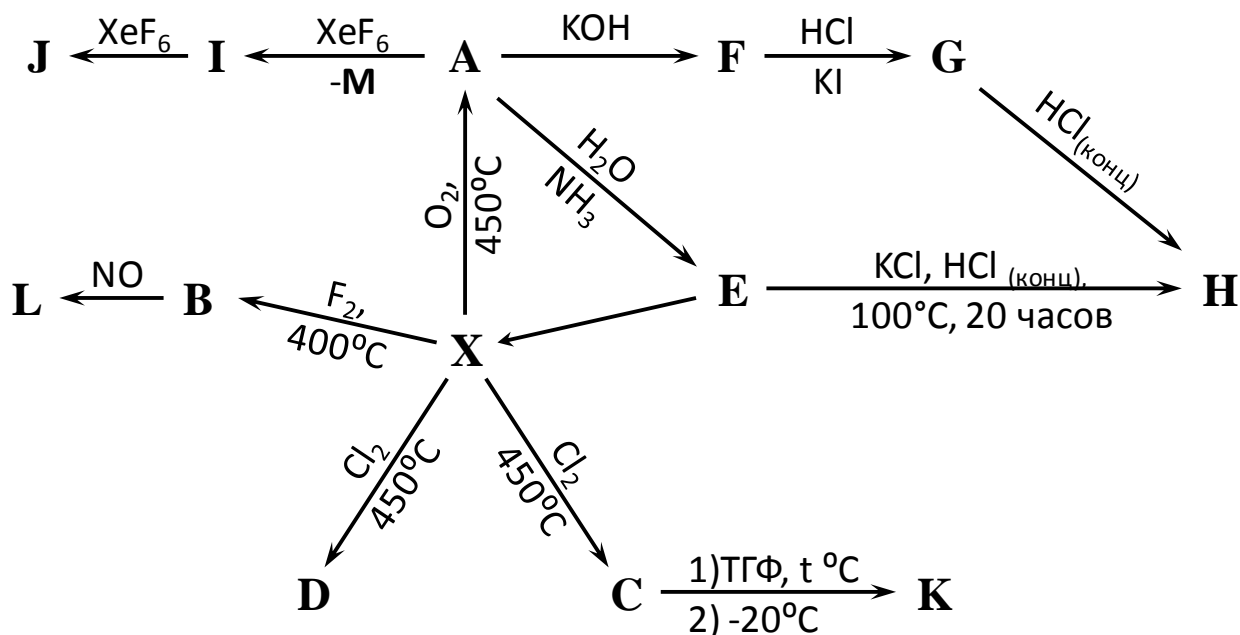
Через некоторое время выяснилось, что в ходе реакции **A** и **Y** «соль **II**» не образуется, а образуется сложная смесь продуктов, одним из которых является соль **III** (**реакция 9**), которую можно формально рассматривать с точки зрения степеней окисления как продукт реакции комплексообразования **B** и **Y₁**, а с точки зрения соотношений элементов – как продукт присоединения **A** и **Y** в соотношении 1:2.

C и **D** реагируют с водой, в случае **C** продуктами, содержащими **Z**, являются **A** и **E** (доля **Z** 73,23% в безводном веществе) (**реакция 10**), а в случае **D** – только **E** (**реакция 11**), которое относительно стабильно в водном растворе, но весьма взрывоопасно в безводном виде. Раствор **E**, если его осторожно обработать гидроксидом натрия, даёт монозамещённую соль **F** (**реакция 12**), которая в концентрированном щелочном растворе разлагается с выделением газа **A** и образованием средней соли **G**, которая содержит элемент **Z** в максимальной степени окисления (массовая доля **Z** 41,13%) (**реакция 13**). Обработка бариевого аналога соли **G** концентрированной серной кислотой при отрицательных температурах приводит к образованию светло-жёлтого взрывчатого газа **H** (**реакция 14**).

1. Расшифруйте все неизвестные вещества, если указаны массовые доли элементов – подтвердите состав расчётом.
2. Напишите уравнения всех указанных реакций
3. Укажите степени окисления элементов в соли **I**
4. Укажите геометрию **B**, **C** и **D**. Объясните, почему эти соединения весьма обогатили представления о химической связи.
5. Какой параметр, важный для осуществления реакции с **Y**, близок у газов **A** и **X**?

Задача 8 (9,10,11 классы)**«Химический динозавр»**

Существование элемента **X** было предсказано Д. И. Менделеевым на основе Периодического закона. Впервые **X** был получен искусственно, при облучении радиоактивного изотопа элемента **Z** ядрами дейтерия. При этом помимо **X** в ходе каждого акта превращения образуется один нейтрон. Позднее при тщательном анализе руд **Z** удалось обнаружить **X** в количестве 10^{-14} - 10^{-10} г/кг руды. В настоящее время соединения **X** преимущественно используются в медицине в качестве источника гамма-излучения при диагностике опухолей головного мозга и патологии костной ткани, а также в качестве мощных антикоррозионных агентов.



Буквой **X** в схеме превращений обозначено серебристо-белое простое вещество соответствующего элемента.

При 450°C в токе сухого кислорода **X** окисляется с образованием **A**, которое кристаллизуется из газовой фазы в виде светло-жёлтых кристаллов, хорошо растворимых в воде, массовая доля **X** в **A** составляет 63.85%. **X** реагирует со фтором в закрытом никелевом сосуде при 400°C с образованием **B**. При взаимодействии **X** с хлором в запаянных ампулах в зависимости от количества хлора возможно образование **C** и **D**. Так, в избытке хлора, при

мольном отношении $\text{Cl}_2 : \text{X} = 6$ образуется **С** (массовая доля **X** – 41.09%). Для получения **D** в ампулу намораживают 0.10 г Cl_2 и помещают туда 0.14 г **X**, после чего ампулу вакуумируют, отпаивают и нагревают в течение нескольких часов.

При добавлении к концентрированному водному раствору **A** раствора аммиака выпадает белый кристаллический осадок соли **E**, восстановлением которой обычно получают чистое **X**. При взаимодействии **A** с раствором гидроксида калия образуется **F**.

При длительном кипячении **E** в присутствии хлорида калия в концентрированной соляной кислоте образуется желтое **H**.

Согласно другому методу получения **H**, к раствору 0.3 г **F** в 25 мл 11.3 М растворе HCl добавляют 0.74 г йодида калия. Раствор при этом немедленно становится красным и начинает кристаллизоваться красная соль **G**. При перекристаллизации **G** из концентрированной соляной кислоты кристаллизуется **H**.

При взаимодействии 0.1332 г **A** с 0.3164 г XeF_6 в безводном HF осаждается желтое **I**. Если к тому же количеству **A** добавить 0.5273 г XeF_6 , осадок начинает формироваться, но затем растворяется из-за образования соли **J**, растворимой в HF .

Вещество **C** имеет полимерное строение, поэтому растворяется в кипящем безводном ТГФ в течение 2-х часов, после чего раствор охлаждают до -20°C и через 12 часов отделяют желтое **K**.

Для получения **L** в никелевый сосуд при температуре жидкого азота помещают 0.2427 г **B** и 0.13 г NO , затем сосуд закрывают, а температуру его повышают до комнатной, через час сосуд охлаждают и при температуре -78°C испаряют в вакууме избыток NO и остается 0.2769 г соли **L** желтого цвета.

Дополнительные сведения:

В твердых соединениях **B**, **C**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L** координационное число (к.ч.)⁴ **X** равно 6. В соединениях **A**, **E**, **F** к.ч. =4, а в **D** к.ч. =5.

Вещество **B** имеет молекулярное строение как в газовой, так и в твердой фазе.

Соединения **H** и **G** изоструктурные⁵, при этом из 0.1000 г **G** можно получить 0.0787 г **H**(выход 75%)

При образовании вещества **I** образуется также вещество **M**, не содержащее **X**, имеющее в своем составе 7.17% кислорода.

Все исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, если не указано иного.

Вопросы

1. Определите элемент **X**. Напишите уравнение ядерной реакции синтеза **X**. Определите элемент **Z**.

2. Какое количество альфа- и бета-распадов должно претерпеть ядро ^{235}U в ядерном реакторе, чтобы образовался изотоп **X**? Тот же изотоп **X** может образовываться и при делении ядра ^{235}U на два ядра, при этом также выделяется один нейтрон.

3. Определите состав веществ **A-M**. Ответ подтвердите расчётами. Напишите уравнения всех реакций, приведённых на схеме (14 уравнений).

4. Изобразите возможные изомеры вещества **K**.

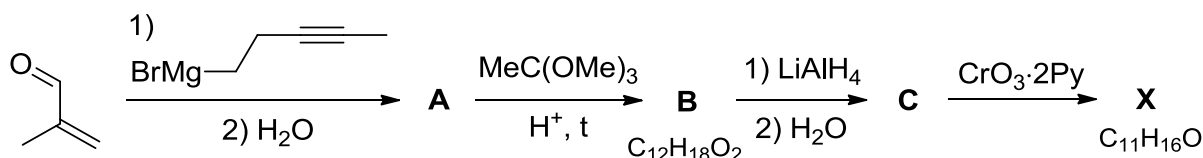
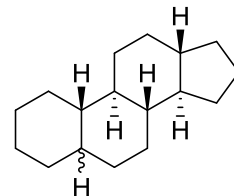
⁴ Координационное число – это число ближайших соседей в кристаллической структуре

⁵ Имеют различный состав, но одинаковые кристаллические структуры

Органическая химия

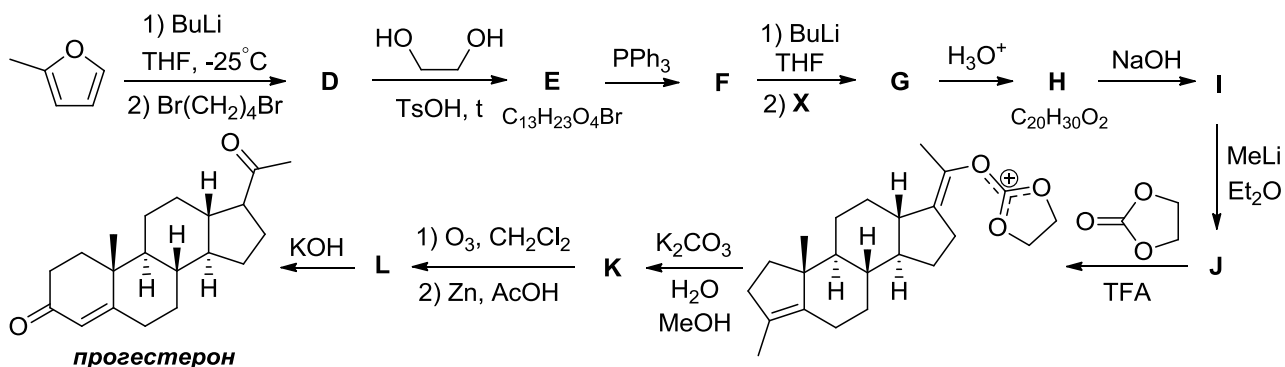
Задача 1

Стероидные гормоны регулируют процессы жизнедеятельности у животных и человека. Общей особенностью всех стероидов является наличие системы из четырёх конденсированных циклов, три из которых шестичленные, а один пятичленный, как показано на рисунке. Например, одним из важнейших женских половых гормонов является прогестерон (**Z**), играющий важную роль в беременности. Первый полный синтез, включающий в себя 15 стадий, прогестерона был опубликован В. Джонсоном в 1971 году. Этот синтез можно разбить на две части. Продуктом первой является (*E*)-4-метилдец-3-ен-8-иналь (**X**), использованный далее в синтезе прогестерона.



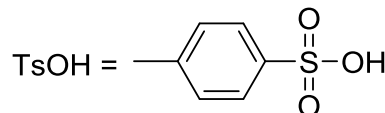
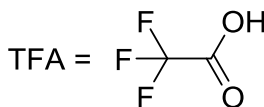
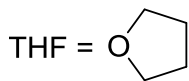
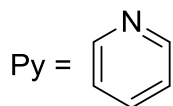
1. Приведите структурные формулы соединений **A–C**, учитывая, что превращение **A** в **B** является постадийным процессом, включающим в себя перегруппировку Кляйзена (так называемая перегруппировка Джонсона-Кляйзена).

Вторая часть синтеза показана на схеме ниже:



2. Приведите структурные формулы соединений **D–L**, учитывая что в **G** содержится две двойные связи *транс*-конфигурации.

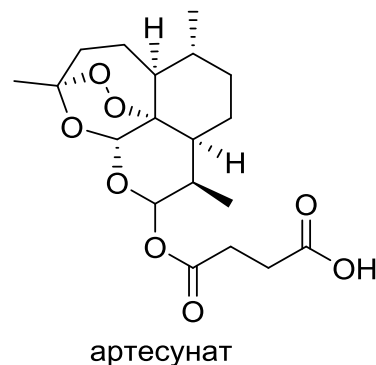
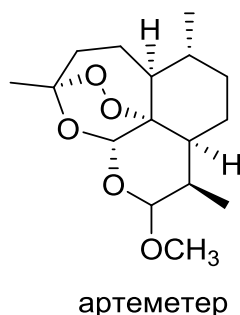
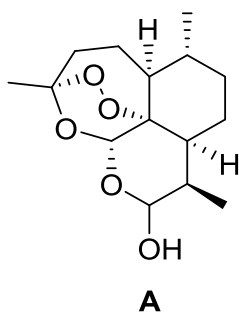
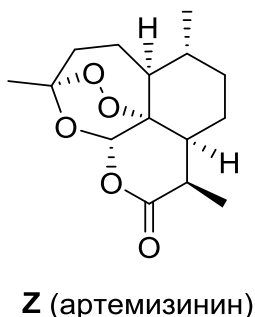
Примечание: Me = метил; Et = этил; Bu = бутил; Ph = фенил;



Задача 2

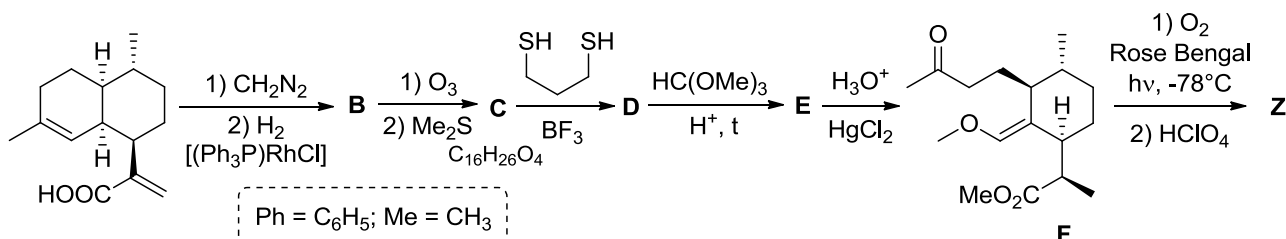
*Полынь ютится у заборов,
На крышах бань и погребов,
Цветёт на склонах косогоров,
В канавах, около столбов...*
(«Полынь», Тимофей Белозеров)

Артемизинин (**Z**) был открыт в 1971 г. китайским фармакологом Ту Юю в ходе поиска лекарств от малярии во время вьетнамской войны. Основываясь на рецепте, описанном в книге, написанной в 340 году н.э., она выделила **Z** из полыни однолетней. В 1973 г. она получила дигидроартемизинин (**A**), имеющий более высокую антималярийную активность, чем **Z**, а затем и другие активные производные. За эти исследования в 2015 году ей была присуждена Нобелевская премия по медицине и физиологии. В настоящее время артемизинин и его производные (артемизинин, артемизинин) являются стандартом лечения малярии во всем мире. В последние несколько лет была обнаружена противоопухолевая активность соединения **Z**, и сейчас оно тестируется в качестве препарата против рака.



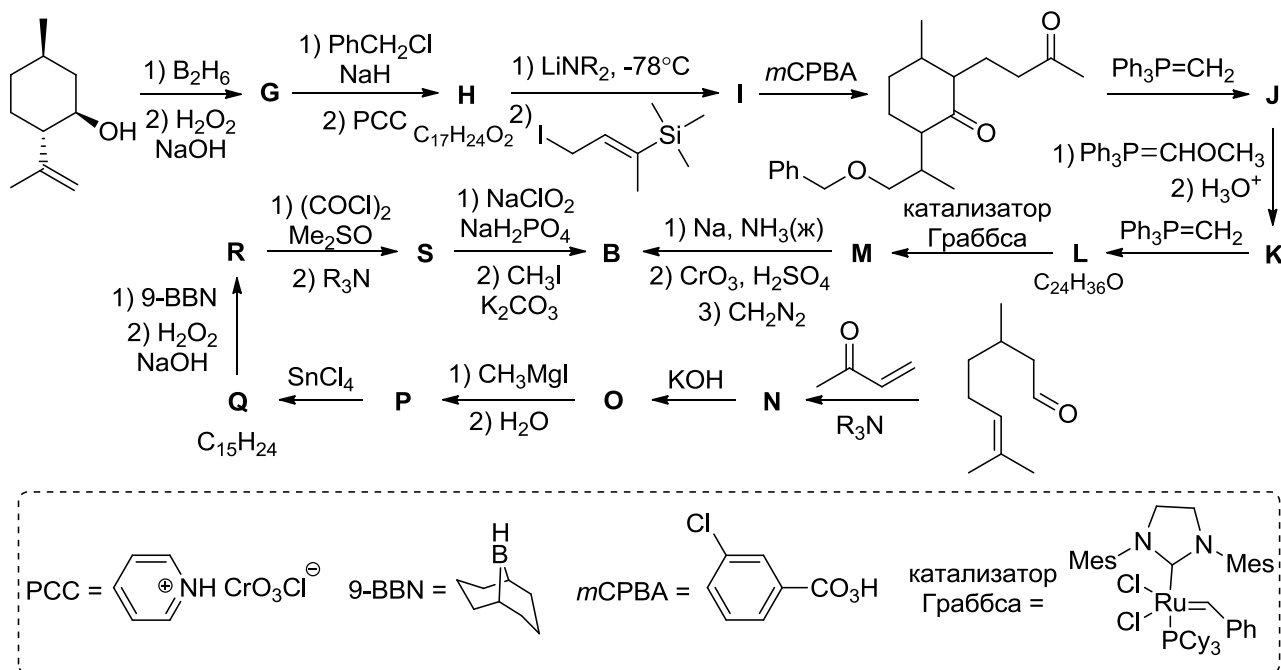
Высокая стоимость и ограниченная биологическая доступность **Z** привели к необходимости поиска синтетических методов его получения,

позволяющих увеличить объем производства препарата. Ниже представлена схема получения **Z** из артемизининовой кислоты, содержание которой в полыни на порядок превышает количество самого артемизинина.



1. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **B–E**.

Соединение **B** может быть получено также из доступных природных веществ – изопулегола и цитронеллала, которые содержатся в эфирных маслах.



2. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **G–S**.

Задача 3

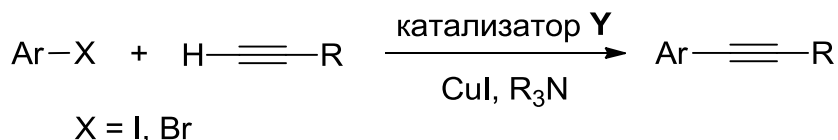
«В органическом синтезе можно найти и вызов, и дерзание приключения, и озарение, и вдохновение искусства.»

Р. Б. Вудворд

«Страна, в которую буря занесла Гулливера, называлась Лилипутия»

Дж. Свифт

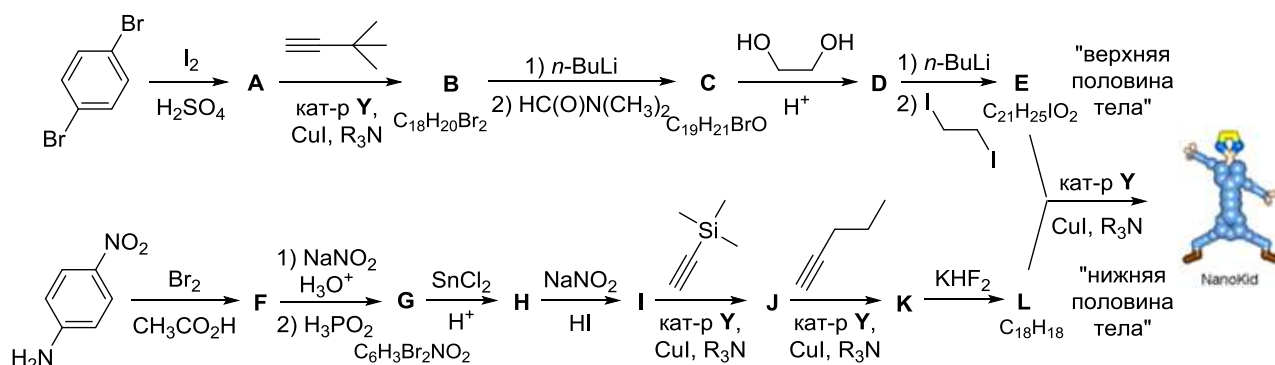
В октябре 2016 г. исполнилось 85 лет со дня рождения Кенкичи Соногаширы, который в 1975 г. описал реакцию кросс-сочетания между арилгалогенидами и алкинами, протекающую в очень мягких условиях в присутствии комплекса переходного металла.



В качестве катализатора Соногашира использовал комплекс **Y**, полученный из коммерчески доступной соли **Z** и трифенилфосфина. Соль **Z** получают совместной кристаллизацией из водного раствора двух галогенидов **Q** и **R**. Известно, что содержание переходного металла в **Q**, **Z** и **Y** составляет 60.01%, 36.17% и 15.16% соответственно.

1. Определите галогениды **Q** и **R**, соль **Z** и состав комплекса **Y**. Предложите структурную формулу комплекса **Y**.

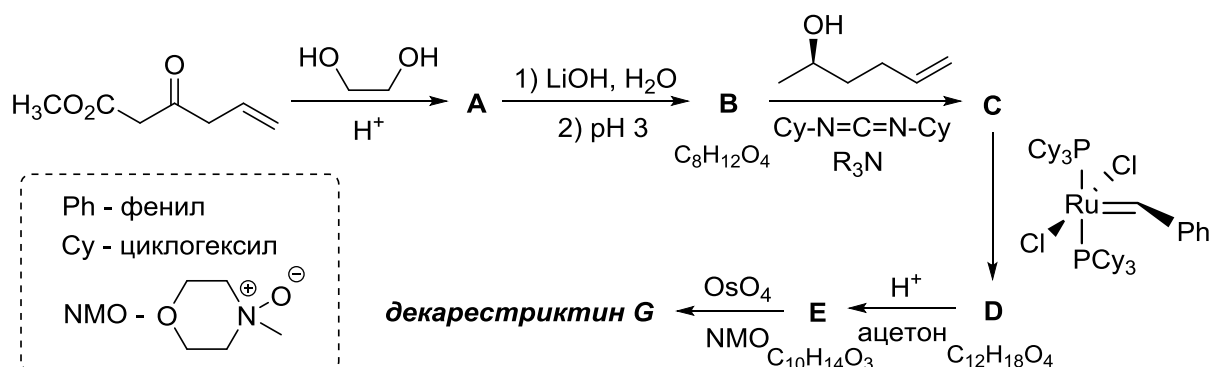
Реакция Соногаширы прочно вошла в арсенал химиков-синтетиков в качестве надежного и общего метода создания sp^2 - sp -связи углерод-углерод. В 2003 г. химики из Техаса опубликовали работу, в которой описали получение «нанопутов» (NanoPutians), «человекоподобных» органических молекул «ростом» примерно 2 нм. Так, на приведённой схеме синтеза «нанорребёнка» реакция Соногаширы используется 4 раза.



2. Напишите структурные формулы соединений **A-L** и «наноробёнка» (**N**).

Задача 4

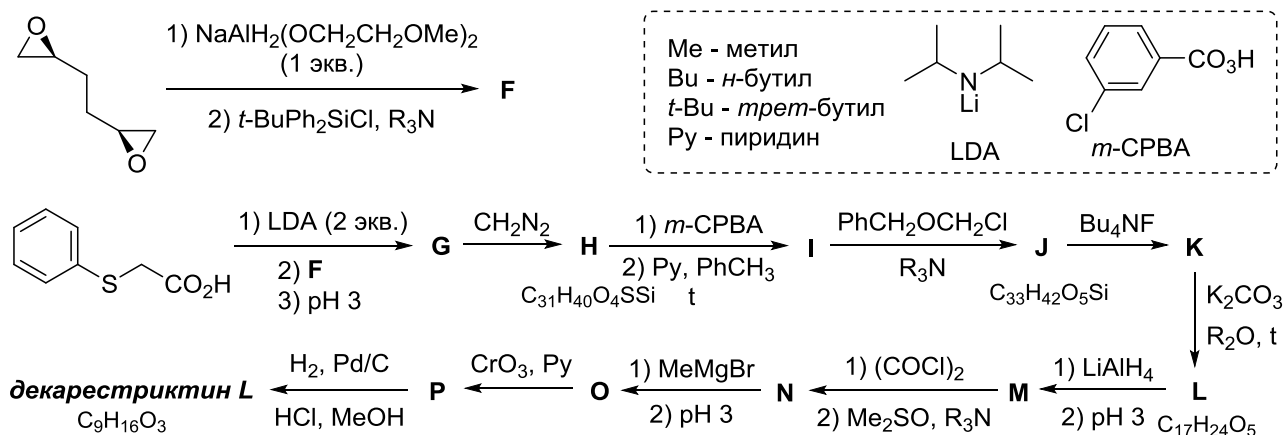
В 1992 году из плесневого гриба *Penicillium Simplicissimum* был выделен ряд соединений сходного строения, названных декарестриктинами. В настоящее время известно 20 декарестриктинов, которые имеют различные буквенные обозначения от А до О (например, «декарестриктин А₁»). Многие из этих соединений представляют значительный интерес вследствие обнаруженной у них способности ингибировать синтез холестерина, поэтому в последние годы были предприняты значительные усилия по разработке методов синтеза декарестриктинов. Так, в 2015 году по представленной ниже схеме был осуществлён первый синтез декарестриктина G, макроциклического лактона с десятичленным циклом.



1. Приведите структурные формулы соединений **A–E** и декарестриктина **G** (без указания стереохимии). Учтите, что: а) система OsO₄/NMO используется как эффективный и высокоселективный реагент, используемый вместо нейтрального водного раствора KMnO₄; б) *N,N'*-дициклогексилкарбодимид (Cy-

$\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Cu}$) облегчает реакции конденсации, связывая молекулу воды. Напишите структуру образующегося при этом продукта.

В отличие от большинства других декарестриктинов, декарестриктин L не является лактоном и не содержит десятичленный цикл. Однако его высокая биологическая активность обусловила большой интерес к нему со стороны химиков-синтетиков. На схеме представлен первый синтез декарестриктина L, осуществлённый ещё в 1993 году.



2. Напишите структурные формулы соединений **F–P** и декарестриктина L, если известно, что: а) на первой стадии затрагивается только один эпоксидный цикл, причём реакция протекает по механизму, родственному механизму $\text{S}_{\text{N}}2$; б) соединение **L** содержит два цикла.

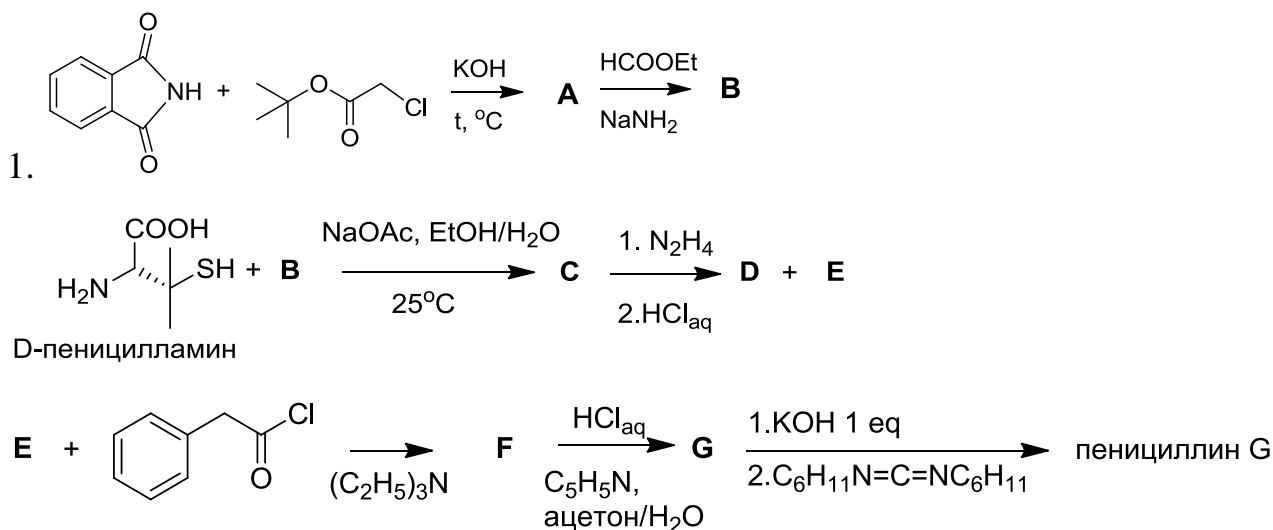
*Химия и Жизнь*Задача 1

"В каждом большом деле всегда приходится
какую-то часть оставить на долю случая"

Наполеон ©

За всю историю человечества не было лекарства, которое спасло бы столько жизней, сколько пенициллин. Открытием этого антибиотика мы обязаны шотландскому микробиологу Александру Флемингу, а точнее, его интересной привычке. В отличие от своих аккуратных коллег, Флеминг до последнего откладывал мытье лабораторной посуды, и лишь когда на столе накапливалось несколько десятков чашек Петри, ученый с неохотой принимался за столь малоприятную работу.

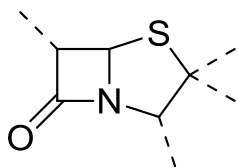
И вот однажды, занимаясь исследованием золотистого стафилококка, в одной из чашек Флеминг обнаружил плесень. К удивлению ученого, этот плесневый грибок растворил обитавшую в чашке колонию бактерий, оставив на ее месте лишь капельки какой-то странной жидкости, похожей на росу. Через несколько лет биохимикам Чейну и Флори удалось выделить в чистом виде неустойчивое вещество. После установления структуры пенициллина был осуществлен его первый лабораторный синтез.



Расшифруйте структурные формулы соединений A-F и пенициллина G, если известно:

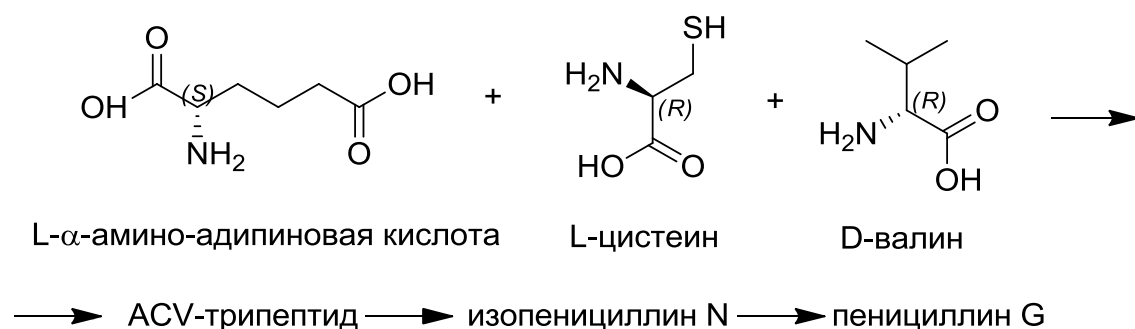
1) Центральной частью пенициллинов, отвечающей за биологическую

активность, является конденсированная бициклическая β-лактам-тиазолидиновая система:



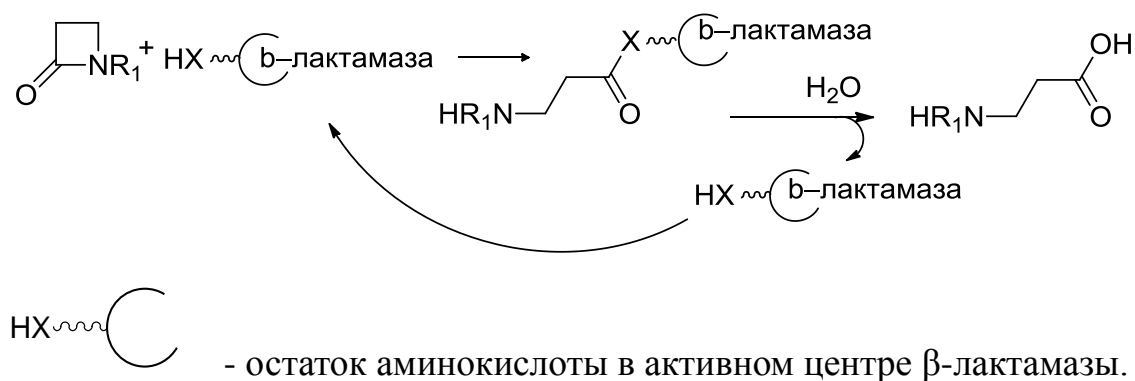
2) Соединения А, В и D - бициклические

Биосинтез пенициллина G идет в три стадии из L-цистеина, D-валина и L-α-амино-адипиновой кислоты (в реакции участвует ее δ-карбоксильная группа), через образование так называемого ACV-трипептида и изопенициллина N.



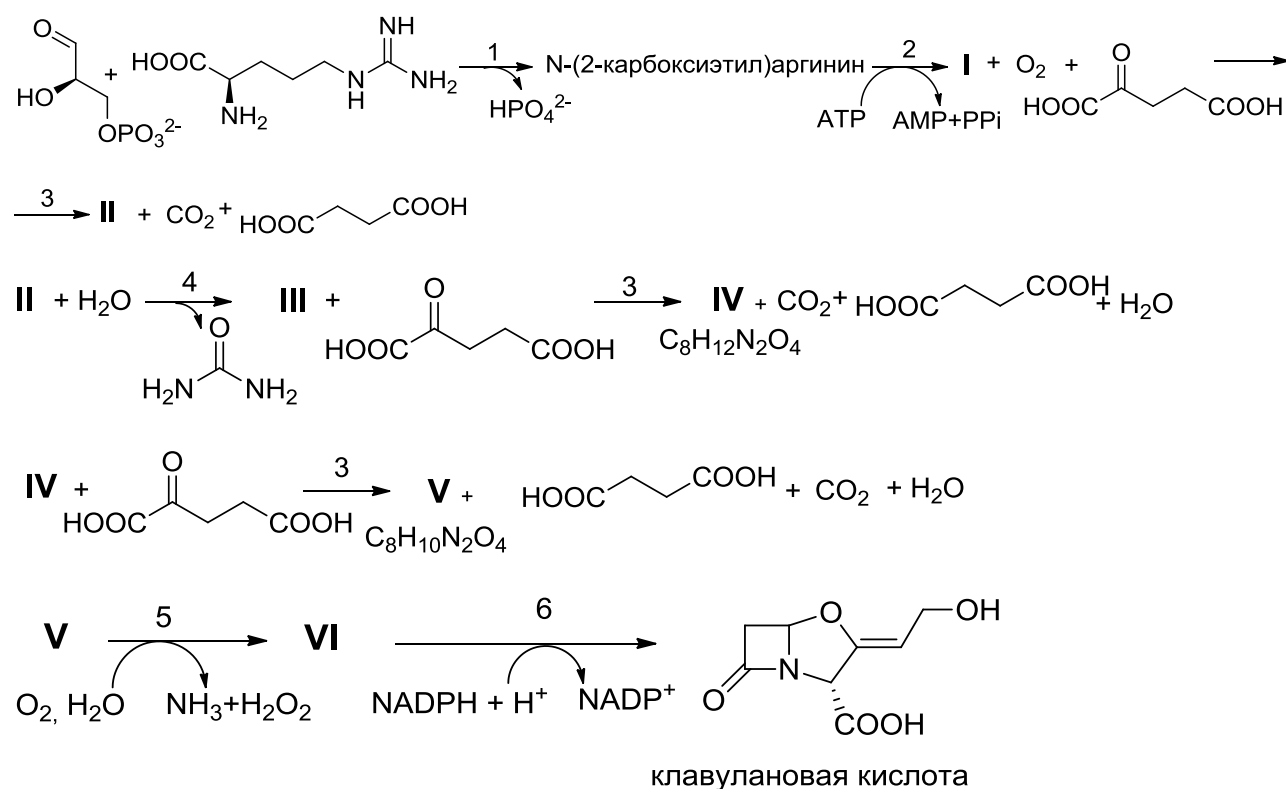
2. Изобразите структуру ACV-трипептида и отметьте все хиральные центры в структуре пенициллина G.

Спустя некоторое время после открытия пенициллина и его активного использования в клинической практике люди начали замечать снижение эффективности препарата. Оказалось, что многие бактерии научились синтезировать специальные ферменты β-лактамазы, делающие своих хозяев устойчивыми к действию пенициллина. В активном центре β-лактамаз происходит следующая реакция:



3. Атомом какого элемента мог бы быть X?

Но человечество не собиралось признавать свое поражение и начало искать выход. Вскоре он был найден, и на свет появились новые вещества – ингибиторы β -лактамаз. Структурно они схожи с пенициллинами, но, в отличие от них, ингибиторы β -лактамаз образуют с ферментом ковалентное соединение, не подвергающееся гидролизу, препятствуя тем самым взаимодействию фермента с антибиотиком. Одним из таких ингибиторов является клавулановая кислота, являющаяся метаболитом еще одного плесневого грибка, который синтезирует ее из аргинина и глицеральдегид-3-фосфата по следующей схеме:



Ферменты (подписаны над стрелками):

1) N^2 -(2-карбоксиил)-аргинин-синтаза - относится к семейству трансфераз, то есть катализирует перенос небольших групп; 2) β -лактам-синтетаза катализирует образование связи углерод-азот с затратой АТФ; 3) клаваминат-синтаза - относится к семейству монооксидаз, то есть присоединяет один атом кислорода (к соседнему с карбоксильной группой атому углерода, что в случае нестабильных соединений может приводить к последующему отщеплению воды); 4) амидиногидролаза, относится к классу ферментов, катализирующих гидролиз; 5) фермент, катализирующий окислительное

дезаминирование; 6) дегидрогеназа, фермент, катализирующий реакцию восстановления.

Замечание: образование продуктов **IV** и **V** протекает в две стадии, первая из которых является окислением; вещества **IV-VI** бициклические. АТР – аденозинтрифосфат, АМР – аденозинмонофосфат, РРi - пиррофосфат

4. Определите соединения **I-VI** и изобразите их структурные формулы.

Задача 2

Пребиотическая химия

Со времени опытов Миллера по получению жизненно важных органических соединений из «первичного бульона» были открыты и другие химические реакции, способные производить органику в условиях древней Земли. Одна из интенсивно изучаемых таких реакций – формозная реакция Бутлерова, открытая еще в 1865 году. В этой реакции водный раствор формальдегида с добавлением ионов щелочноземельных металлов (Ca, Mg) при небольшом нагревании превращается в сложную смесь сахаров.

Задание 1. Напишите схему формозной реакции Бутлерова до 5-углеродных сахаров включительно. (Важна не конфигурация сахара, а наличие цепи из 5 углеродов)

В реакции Бутлерова получается смесь сложных сахаров, в которых есть также и токсичные для клеток молекулы. Однако в последние годы обнаружилось несколько способов избирательно накапливать отдельные сахара, именно те, которые нужны для биохимии. Например, было установлено, что присутствие SiO_2 в реакционной смеси ведет к селективному накоплению именно пяти- и шестиуглеродных сахаров.

Перейдем к нуклеиновым кислотам. Как известно, чтобы азотистое основание смогло участвовать в РНК-синтезе, оно должно сначала

, а затем присоединяет последовательно три

фосфатные группы, превращаясь в АТР.

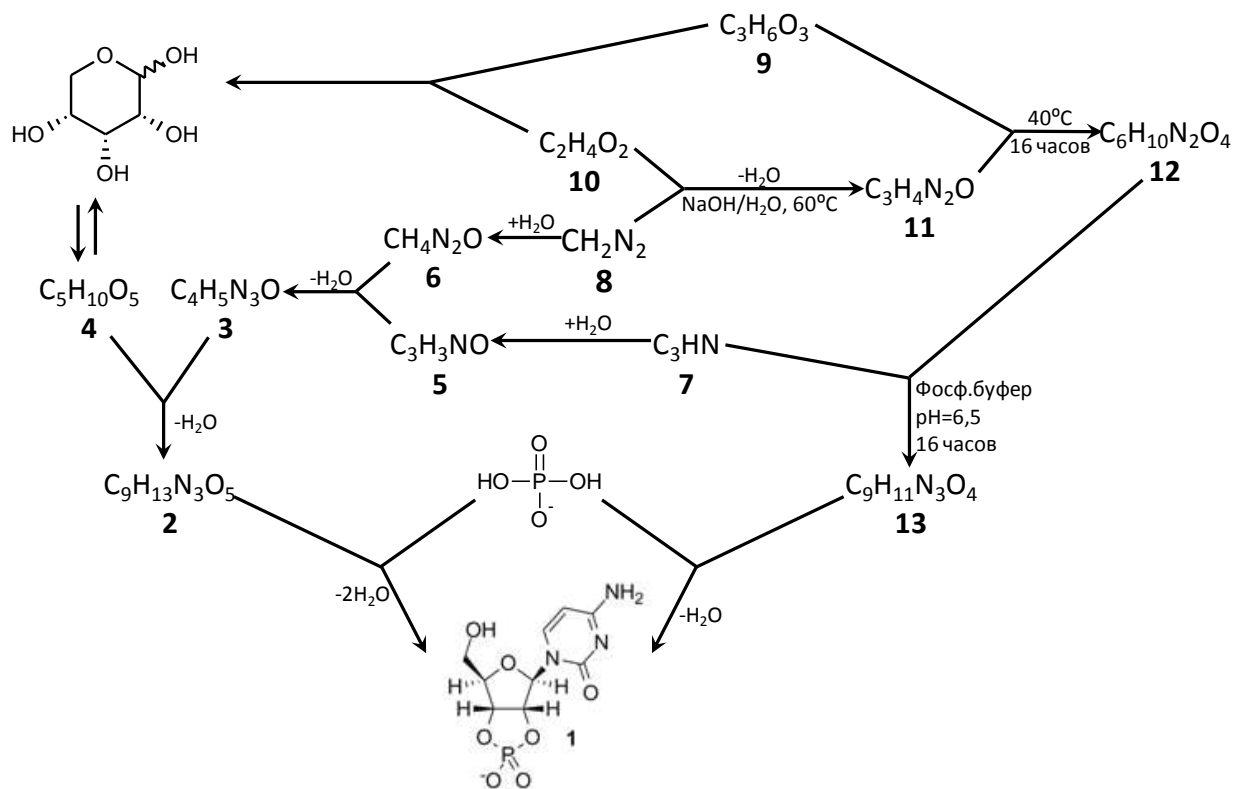
Одн

в изучении предбиогенных синтезов стала вышедшая в 2009 году работа Сандерленда с коллегами.

Авторы смешали *цианоацетилен (7)*, *цианамид (8)*, *глицеральдегид (9)*, *гликоальдегид (10)* и фосфат в воде и нагрели. Казалось бы, в данной смеси должно получаться огромное колич

здесь становятся катализаторами последующих, фосфат направляет реакции в нужную сторону задолго до того, как войти промежуточный продукт (11, содержит в себе оксазолиновый цикл

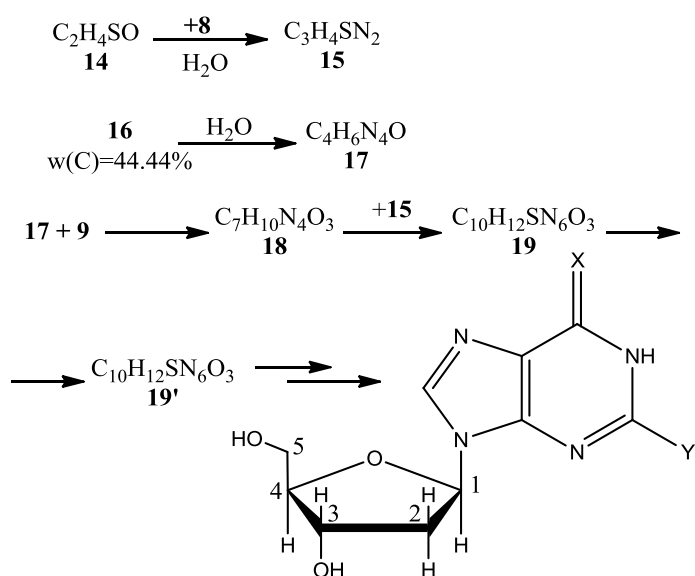
температуре и конденсируется во время ночных заморозков.



Задание 2. Расшифруйте приведенную схему химических превращений

После этого также было установлено, что L-пролин селективно связывается с L-**9**, что приводит к накоплению D-**9** и, соответственно, стереоселективному синтезу получаемого рибонуклеотида.

В дальнейшем появились работы по возможному пребиотическому синтезу ДНК. Ключевым местом этих работ являлось использование серосодержащих соединений для получения 2'-дезоксирибонуклеотида.



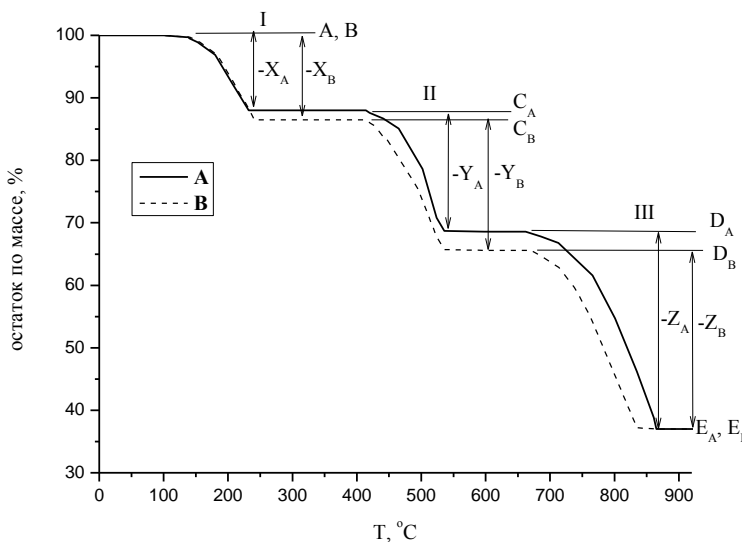
Задание 3. Расшифруйте приведенную схему превращений. Учтите, что (**14**) очень похоже на (**10**), (**17**) является продуктом олигомеризации (**16**) с добавлением одной молекулы воды, (**19**) образуется из (**18**) с образованием связи углерод-углерод, (**19**) и (**19'**) являются изомерами, причем в (**19**) – два цикла, в (**19'**) – три цикла. Расставьте в (**19'**) номера углеродов, которые отмечены в финальном соединении

Физическая химия

Задача 1

Для установления компонентного состава, интервалов термической стабильности, чистоты веществ, кинетических параметров реакций разложения, применяют такой метод анализа, как термогравиметрия (ТГ). В этом методе изменение химических и физических параметров регистрируется как функция температуры или времени.

На рисунке представлен график изменения массы (%) твёрдого вещества от температуры при термическом разложении 100 г веществ **A** и **B** с образованием конечных продуктов **E_A** и **E_B** соответственно.



A			B		
шаг	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	потеря массы, %	шаг	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	потеря массы, %
I	37	a	I	37.7	$a + 1.2$
II	35	19.2	II	35	18.9
III	177	30.1	III	177	29.7

На II стадии разложения **A** при $500\text{ }^\circ\text{C}$ и нормальном атмосферном давлении выделяется 43 л Y_A . Z_A поглощается раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с образованием осадка белого цвета.

Для того, чтобы определить содержание X_A в **A**, навеску **A** массой 0.7373 г растворили в концентрированной серной кислоте, полученный раствор перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвоты объемом 10.0 мл понадобилось 20.2 мл 0.01 М раствора KMnO_4 .

1. На основании данных термогравиметрии определите вещества **C_A**, **D_A**, **E_A**, X_A , Y_A и Z_A .

2. Определите вещество **A**, напишите уравнения реакций, протекающих при пробоподготовке и перманганатометрическом титровании.

3. Установите вещества **B**, **C_B**, **D_B**, **E_B**, **X_B**, **Y_B** и **Z_B**.

4. Напишите уравнения реакций всех стадий термического разложения **B**.

5. Определите $\Delta_f H^\circ_{298} \mathbf{X_B}$ (кДж/моль), если известно, что

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\mathbf{B}) = -1685 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\mathbf{Y_B}) = -111 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\mathbf{E_B}) = -635 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(\mathbf{Z_B}) = -394 \text{ кДж/моль}.$$

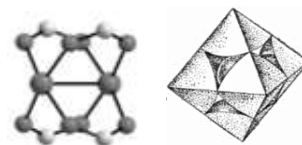
Задача 2

«Дышащие кристаллы»

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

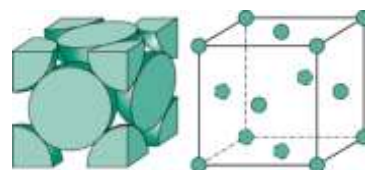
В 1989 г. был открыт новый класс пористых материалов, структура которых формируется из катионов переходных металлов, соединяющихся между собой мостиковыми органическими лигандами. Интерес к подобным материалам обусловлен перспективами их практического применения. Так, материал DUT-49 (голубые кубические кристаллы) демонстрирует самую высокую способность к адсорбции метана среди известных в настоящее время пористых соединений.

В основе структуры DUT-49 лежат фрагменты **A**, где два атома металла **X** соединены с помощью четырех карбоксильных групп анионов тетракарбоновых кислот $\mathbf{L(COO^-)_4}$ (фрагмент **A**). Каждый фрагмент **A** находится в вершинах октаэдра, связанных между собой с помощью **L** (фрагмент **B**).



1. Сколько атомов **X** и фрагментов $\mathbf{L(COO^-)_4}$ приходится на один фрагмент **B**?

Из **B** формируется кубическая элементарная ячейка DUT-49 (фрагмент **C**), в вершинах и в центрах

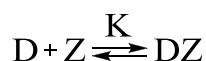


граней которой находятся фрагменты **B**, связанные с помощью **L**. Плотность DUT-49 составляет 0.310 г/см^3 , а объем элементарной ячейки — 101 нм^3 .

2. Рассчитайте количество фрагментов **B** в элементарной ячейке **C**.

3. Установите металл **X**. Ответ подтвердите расчетом. Примите, что $M(\text{L}(\text{COOH})_4) = 660.6 \text{ г/моль}$.

Физическая адсорбция представляет собой концентрирование вещества из объема в поверхностном слое материала. Молекулы газа **D** обратимо соединяются с активными центрами **Z** на поверхности пористого образца:



(K – константа адсорбционного равновесия). Зависимость адсорбции a от давления газа p описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

где a_{\max} – максимальная адсорбция, которая имеет место при очень высоком давлении, когда все активные центры **Z** заняты молекулами газа. Данные по адсорбции широко используются для установления таких характеристик образцов, как объем пор и площадь удельной поверхности. Ниже приведена таблица значений адсорбции азота (77 К) и метана (111 К) на DUT-49 в зависимости от их давлений (p_0 – давление насыщенных паров газа).

p/p_0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$a(\text{N}_2)$, ммоль/г _{материала}	3,1	5,9	8,6	11,0	13,3
$a(\text{CH}_4)$, ммоль/г _{материала}	7,4	13,5	10,8	12,9	14,7

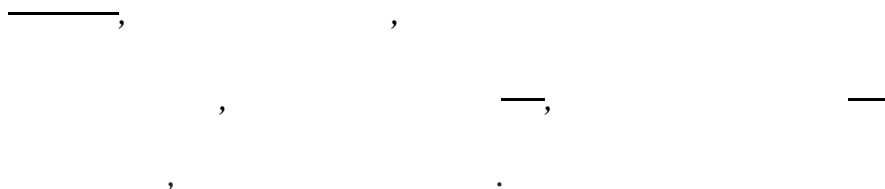
4. В каких координатах зависимость $a(p)$ имеет линейный вид? Используя эти координаты, определите a_{\max} для азота и рассчитайте суммарный объем пор на 1 грамм DUT-49 ($\text{см}^3/\text{г}$) и его удельную площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$).

Значения адсорбции метана на DUT-49 изначально были приняты учеными за приборную ошибку эксперимента. Однако позднее им удалось установить истинную причину этого необычного явления.

5. Что вызвало удивление ученых? Какие значения адсорбции в области насыщения ожидали получить исследователи? Предложите разумное объяснение обнаруженного явления. Ответ подтвердите расчетом.

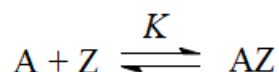
Дополнительно известно, что в случае адсорбции метана $a_{\max} = 31,9$ ммоль/ $\Gamma_{\text{материала}}$.

Справочные данные, необходимые для решения задачи:



Задача 3

Адсорбцию газов на твёрдой поверхности в ряде случаев можно описать как обратимую химическую реакцию



где A – молекула газа,

Z – свободный активный центр твёрдой поверхности,

AZ – занятый молекулой A активный центр поверхности.

K – константа равновесия адсорбции.

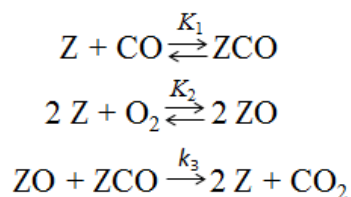
В приближениях Ленгмюра полагается, что происходит заполнение поверхности только одним слоем частиц, все центры поверхности равноценны и нет взаимодействий между адсорбированными частицами одного сорта.

1. Определите знаки функций $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ для самопроизвольной адсорбции. Каким фактором – энтальпийным или энтропийным – определяется протекание данного процесса? Кратко объясните.

2. Как влияет изменение температуры на равновесие адсорбции? Ответ обоснуйте.

3. Зная давление газа и константу равновесия адсорбции, выведите выражение для равновесной степени заполнения θ поверхности (доли заполненной поверхности) молекулами A для приведённой модели адсорбции. Используйте понятие поверхностной концентрации для подсчёта свободных и занятых активных центров поверхности.

4. Процесс каталитического окисления угарного газа может быть упрощённо представлен совокупностью трёх стадий:



Зная полную концентрацию активных центров катализатора $[Z]_0$, давления газов и полагая, что адсорбция газов подчиняется приближениям Ленгмюра, выведите выражение для скорости представленной каталитической реакции (скорости образования CO_2). Считайте, что равновесия устанавливаются быстро. Какие порядки по O_2 и CO имеет реакция при их малых давлениях?

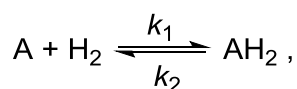
5. Скорость данной каталитической реакции может быть записана также как $V = k_{\text{эфф}} \theta_{\text{ZCO}} \theta_{\text{ZO}}$, где θ_{ZCO} и θ_{ZO} – степени заполнения активных центров поверхности катализатора молекулами CO и атомами O соответственно.

Используя данные пункта 4, выведите выражение для $k_{\text{эфф}}$ в данной записи.

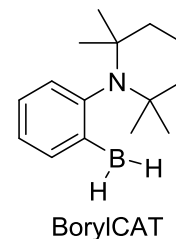
6. Липучка для мух работает до тех пор, пока на ней не образуется полный слой прилипших мух. Можно ли считать процессы в системе «мухи – липучка» аналогом ленгмюровской адсорбции? Ответ обоснуйте.

Задача 4

Молекулярные пинцеты – это химические соединения, способные захватывать другие молекулы меньшего размера, связываясь с ними с двух противоположных сторон. Одним из многочисленных примеров соединений подобного рода являются аминокислоты с пространственно близко расположенными функциональными группами, которые способны обратимо связывать молекулу водорода по реакции



где А – аминоборан. Структурная формула одного из веществ такого типа 1-(2-борилфенил)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (BorylCAT) приведена на рисунке справа.



1. Объясните, каким образом аминоборан BorylCAT может связывать молекулу водорода.

Термодинамика и кинетика реакции BorylCAT с водородом были изучены в растворе в CD_2Cl_2 при температурах от 0 до 30 °С методом спектроскопии ЯМР. В таблице приведены полученные значения констант равновесия K_c для прямой реакции (т. е. реакции связывания водорода) и констант скорости k_2 для обратной реакции диссоциации комплекса AH_2 .

T, °C	0	10	20	30
K_c, M^{-1}	110	50	30	10
k_2, c^{-1}	0,001	0,004	0,011	0,076

2. Не проводя расчётов, определите знаки энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) и энтропии ($\Delta_r S^\circ$) для реакции связывания водорода аминобораном BorylCAT. Аргументируйте свой ответ.

3. Найдите значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для реакции связывания водорода аминобораном BorylCAT, считая эти величины постоянными в использованном в экспериментах диапазоне температур.

4. Определите энергию активации для диссоциации комплекса BorylCAT с водородом.

В раствор BorylCAT в CD_2Cl_2 в течение 1 секунды барботировали водород при 0 °С. Так как в этих условиях BorylCAT находится в большом избытке по отношению к водороду, то можно считать, что зависимость $[\text{H}_2]$ от времени описывается следующей формулой:

,

где $[\text{H}_2]_\infty$ – равновесная концентрация водорода.

5. Оцените, через какое время после начала барботирования концентрация свободного водорода в растворе будет отличаться от равновесной в этих условиях не более чем на 1 %.

В две одинаковых ампулы для спектроскопии ЯМР, выдерживающие повышенные давления, поместили по 0,50 мл раствора BorylCAT в CD_2Cl_2 с концентрацией 0,05 М. Через оба раствора пропускали аргон при атмосферном давлении в течение минуты. Затем через раствор в первой ампуле с помощью тонкого капилляра, доходящего до дна ампулы, в проточном режиме барботировали водород при давлении 5,0 бар до установления термодинамического равновесия. В случае второй ампулы водород быстро напустили в верхнюю часть ампулы, изначально заполненную аргоном, до тех пор, пока общее давление в ампуле не достигло 5,0 бар (количество растворившегося за это время водорода пренебрежимо мало). Затем доступ водорода перекрыли, а ампулу оставили до установления термодинамического равновесия.

6. Для растворов в обеих ампулах рассчитайте мольную долю водорода φ , связанного в комплекс с BorylCAT, от общего количества водорода в растворе. Эксперименты проводились при 0 °С. Считайте, что ампулы имеют форму цилиндра с внешним диаметром 5,0 мм, толщиной стенок 0,77 мм и высотой 20,3 см. Зависимость растворимости водорода от давления подчиняется закону Генри (см. справочные данные).

Справочные данные:

Зависимость константы равновесия от температуры:

Уравнение Аррениуса:

Закон Генри: $C = H \cdot P$, где C – концентрация газа в растворе, H – константа Генри, P – парциальное давление газа над раствором.

Константа Генри для H_2 при 0 °С: $H = 2,10 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1}$.

1 бар = 10^5 Па.

Задача 5

Явление флуоресценции было открыто Стоксом при наблюдении того, что некоторые вещества при облучении невидимым ультрафиолетовым излучением

светятся синим светом. В общем случае при поглощении веществом света с определенной длиной волны λ_1 может излучаться свет с другой длиной волны λ_2 . Различие между длинами волн может быть обусловлено тем, что перешедшая в возбужденное электронное состояние молекула или кристаллическая решетка возвращается в невозбужденное состояние, но не на нулевой, а на один из возбужденных колебательных уровней. Известно, что энергия n -го колебательного уровня описывается формулой $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$, где ν – частота колебаний.

1. Выразите длину волны испускания λ_2 через длину волны возбуждения λ_1 , номер колебательного уровня n , на который возвращается молекула, и частоту колебаний ν .

(Считайте, что до возбуждения, а также в возбужденном состоянии молекула находится на нулевых колебательных уровнях).

Часто вещества флуоресцируют, одновременно испуская свет с разными длинами волн. При этом разность частот испускаемого света для соседних максимумов интенсивности в спектре одинакова.

2. Выразите эту разность через те же переменные, что и в п.1.

С помощью измерения интенсивности флуоресценции можно определять очень малые концентрации флуоресцентных молекул, а также изучать химические процессы с их участием.

Белковые молекулы способны к флуоресценции за счет присутствия в их аминокислотной последовательности триптофана и тирозина. При образовании комплексов таких белков с низкомолекулярными соединениями флуоресценция может исчезать.

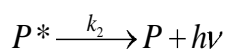
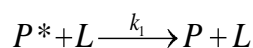
Белок альбумин связывается с аскорбиновой кислотой (L) в мольном соотношении 1 : 1. Были приготовлены растворы с одинаковой концентрацией белка $1,0 \cdot 10^{-6}$ М и различными концентрациями лиганда. Измеренные значения интенсивности флуоресценции F (которая пропорциональна концентрации несвязанного белка) приведены в таблице. Интенсивность возбуждающего

излучения в ходе эксперимента не меняется.

$c_L / \text{М}$	$F, \text{отн. ед.}$
0	923
$1,0 \cdot 10^{-4}$	352
$2,0 \cdot 10^{-4}$	218
$3,0 \cdot 10^{-4}$	160
$4,0 \cdot 10^{-4}$	126
$5,0 \cdot 10^{-4}$	101
$6,0 \cdot 10^{-4}$	84

3. Найдите значение константы устойчивости комплекса альбумина с аскорбиновой кислотой.

Снижение интенсивности флуоресценции может быть также связано с тем, что возбужденное состояние (P^*) при соударении с другой молекулой (L) переходит в невозбужденное (P) без испускания света. Пусть константа скорости этого процесса равна k_1 , в то время как константа скорости излучательного перехода равна k_2 :



4. Покажите, что при гашении флуоресценции по вышеприведенному механизму и отсутствии комплексообразования между P и L зависимость интенсивности флуоресценции F от концентрации L (c_L) при постоянной концентрации P выражается уравнением $\frac{F_0}{F} = K'c_L + 1$, где F_0 – интенсивность флуоресценции при $c_L = 0$. Выразите K' через k_1 и k_2 .

Некоторые молекулы способны одновременно гасить флуоресценцию белка и за счет связывания, и за счет столкновений с молекулами в возбужденном состоянии. Связывание альбумина с кофеином тоже происходит в мольном соотношении 1 : 1. Были приготовлены растворы с одинаковой концентрацией белка $5 \cdot 10^{-6}$ М и различными концентрациями кофеина. Измеренные значения интенсивности флуоресценции (которая пропорциональна концентрации несвязанного белка) приведены в таблице.

c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$
0	953
$2,0 \cdot 10^{-4}$	399
$4,0 \cdot 10^{-4}$	231
$6,0 \cdot 10^{-4}$	158
$8,0 \cdot 10^{-4}$	115
$1,0 \cdot 10^{-3}$	86
$1,2 \cdot 10^{-3}$	68

5. Найдите возможные значения константы устойчивости комплекса альбумина с кофеином.

Задания экспериментального тура

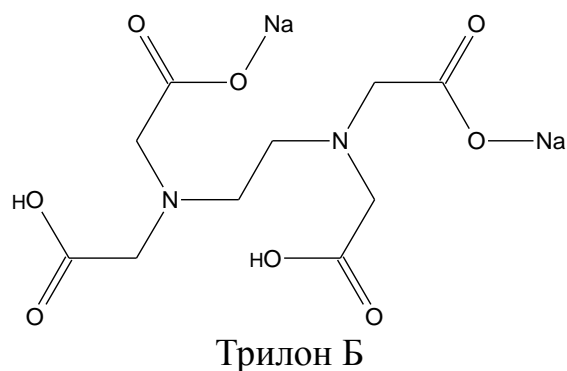
Девятый класс



Минерал карналлит, названный в честь немецкого горного инженера Рудольфа фон Карналла, имеет важное практическое значение. В России находится одно из крупнейших мировых месторождений этого минерала – Соликамское. Минерал находит применение в химической промышленности для производства калия и магния, а также в сельском хозяйстве как калийное удобрение.

Известно, что в состав карналлита входят хлориды калия и магния. Количественный состав карналлита можно определить, используя титриметрический метод анализа. Так, суммарное количество хлоридов калия и магния можно рассчитать по результатам титрования по методу Мора. Сущность метода заключается в осаждении хлорид-ионов в виде хлорида серебра при титровании стандартным раствором нитрата серебра в присутствии индикатора – хромата калия. В точке эквивалентности, когда все хлорид-ионы осаждаются, образуется хромат серебра красного цвета.

Для определения содержания ионов магния удобнее всего использовать комплексометрическое титрование. В этом методе в качестве титранта используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА или трилон Б:



$(\text{NaOOCCH}_2)(\text{HOOCCH}_2)\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COONa})$), которая с катионами большинства металлов, кроме щелочных, дает устойчивые комплексные соединения состава 1:1. Точку эквивалентности фиксируют с помощью металлоиндикаторов, например, эриохрома черного Т. Данный индикатор также образует комплекс с ионом магния, имеющий характерную окраску, но менее устойчивый, чем комплекс магния с ЭДТА. Поэтому при

титровании высвобождается свободный индикатор, имеющий другую окраску по сравнению с индикатором, связанным в комплекс, вследствие чего в точке эквивалентности происходит изменение окраски.

Вам выдана мерная колба, содержащая образец растворенного карналлита, и методики аргентометрического и комплексонометрического титрования. Внимательно ознакомьтесь с методиками и проведите количественное определение хлорида калия и хлорида магния (в граммах) в выданном Вам растворе.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Какие еще минералы, содержащие калий или магний, Вам известны? Приведите их названия и составы (по два минерала для каждого металла).

2. Известно, что помимо хлоридов калия и магния в состав карналлита входит гидратная вода. Пусть в Вашем распоряжении есть карналлит состава $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. Предложите способ выделения чистого магния из карналлита. Опишите последовательность операций и запишите уравнения всех протекающих при этом химических реакций.

3. Норма внесения калийных минеральных удобрений под картофель составляет в среднем 120 кг на 1 га в пересчете на K_2O . Но картофель – культура, чувствительная к хлору, поэтому для него рекомендуется использовать калийные удобрения с малым содержанием хлора или без хлора, например, калимагнезию ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$).

Предложите способ превращения карналлита в сульфаты калия и магния. Рассчитайте, какую массу карналлита состава $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для удобрения 1 га картофельного поля.

4. Почему комплексонометрическое титрование магния проводят в среде аммиачного буфера?

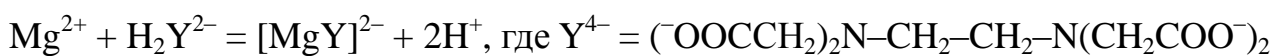
Реактивы: дистиллированная вода, 0,02М AgNO_3 , 0,01М ЭДТА, насыщенный раствор K_2CrO_4 , эриохром черный Т, аммиачный буфер.

Оборудование: Колба мерная (100 мл) с пробкой, воронка стеклянная для заполнения бюретки, колба коническая для титрования (250 мл) – 2-3 шт., пипетка (10 мл), бюретка (25 мл), мерный цилиндр (100 мл), стакан стеклянный для слива, груша для отбора растворов, шпатель, водяная баня.

Методика определения

1. Определение хлоридов по методу Мора. Выданный Вам раствор в мерной колбе доведите до метки, закройте пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу. С помощью воронки залейте в бюретку стандартный раствор нитрата серебра, заполните носик бюретки. С помощью пипетки отберите аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, прибавьте 3 – 4 капли насыщенного раствора хромата калия и титруйте при энергичном перемешивании раствора с образующимся в процессе осадком. Титрование заканчивайте, когда чисто-желтый цвет осадка приобретет красно-бурый оттенок (этот переход должен произойти от одной лишней капли титранта). Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0,1 мл. Результаты усредните и рассчитайте суммарное содержание (в моль) хлоридов в выданном Вам растворе. Бюретку, воронку и колбу для титрования промойте водопроводной водой, затем ополосните дистиллированной водой.

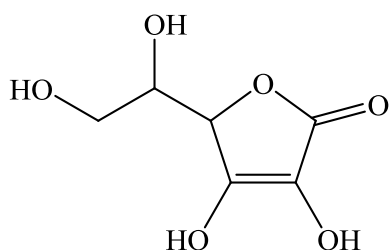
2. Определение магния методом комплексонометрии. Ополосните стенки бюретки небольшим количеством раствора ЭДТА. С помощью воронки заполните бюретку стандартным раствором ЭДТА. С помощью пипетки отберите аликвоту анализируемого раствора объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, добавьте 70–80 мл дистиллированной воды и нагрейте до 60–70°C на водяной бане. К нагретому раствору прибавьте 5 мл аммиачного буфера и на кончике шпателя индикатор эриохром черный Т до образования винно-красной окраски. Титруйте раствор стандартным раствором ЭДТА до перехода окраски из винно-красной в синюю. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0,1 мл. Результаты усредните и рассчитайте содержание хлорида магния (в граммах) в выданном Вам растворе, если реакция протекает в соответствии со следующим уравнением:



С учетом результатов, полученных при использовании метода Мора, рассчитайте содержание хлорида калия (в граммах) в выданном растворе.

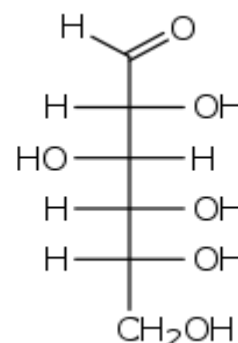
Десятый класс

Лекарственный препарат «Аскорбиновая кислота с глюкозой» является известным витаминным средством, оказывающим метаболическое действие, участвующим в регулировании окислительно-восстановительных процессов, регенерации тканей. При его применении отмечается повышение устойчивости организма к инфекциям.



аскорбиновая кислота

Количественное определение действующих компонентов данного лекарственного препарата можно проводить при совместном присутствии, используя метод иодометрического титрования. Это возможно благодаря различной скорости окисления аскорбиновой кислоты и глюкозы раствором иода. Аскорбиновая кислота мгновенно окисляется до дегидроаскорбиновой кислоты ($C_6H_6O_6$), имеющей в структуре три карбонильные группы, при добавлении стандартного раствора иода, поэтому для нее хорошо применим метод прямой иодометрии. Глюкоза, несмотря на легкую окисляемость альдегидной группы, окисляется до глюконовой кислоты достаточно медленно, что не мешает определить аскорбиновую кислоту в ее присутствии. Однако если использовать вариант обратного иодометрического титрования, то в этом случае возможно определение и аскорбиновой кислоты, и глюкозы.



D-Глюкоза

Вам выдан образец лекарственного препарата «Аскорбиновая кислота с глюкозой» и методики определения компонентов препарата методом иодометрического титрования. Внимательно ознакомьтесь с методиками и проведите количественное определение аскорбиновой кислоты и глюкозы (в граммах) в выданном лекарственном препарате.

Ответьте на теоретические вопросы:

1. Нарисуйте структурные формулы аскорбиновой кислоты и глюкозы. Сколько хиральных центров (асимметрических атомов углерода) содержит каждая молекула? Отметьте их на структурных формулах (*). Сколько пространственных изомеров аскорбиновой кислоты существует? В каком случае число хиральных центров в молекуле глюкозы отличается от указанного Вами? С чем связано медленное окисление глюкозы иодом?

2. Запишите уравнения всех химических реакций, протекающих при выполнении эксперимента (5 уравнений), используя в случае органических соединений структурные формулы. Известно, что в щелочной среде дегидроаскорбиновая кислота неустойчива.

3. Почему титрование раствором тиосульфата следует проводить в диапазоне pH 5–7? Какие процессы происходят в сильноокислой / сильнощелочной среде? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

4. С какой целью в раствор тиосульфата натрия добавляют карбонат натрия?

5. Почему при титровании иода раствором тиосульфата натрия крахмал прибавляют в конце титрования?

Реактивы: дистиллированная вода, 0,02M I₂, ~0,02M Na₂S₂O₃, 0,005M K₂Cr₂O₇, 0,2% крахмал, 1M H₂SO₄, 10% NaOH, KI (тв.).

Оборудование: Колба мерная (100 мл) с пробкой, воронка стеклянная для заполнения бюретки, колба коническая для титрования (250 мл) – 2 – 3 шт., пипетка (10 мл), бюретка (25 мл) – 2 шт., цилиндр мерный (25 мл), стакан стеклянный для слива, груша для отбора растворов, стекло часовое или пробка – 3 шт., бюксы для навесок иодида калия и анализируемого лекарственного препарата.

Методика определения

1. Стандартизация раствора тиосульфата натрия. С помощью воронки залейте в одну из бюреток раствор тиосульфата натрия, заполните

носик. Отберите пипеткой 10 мл стандартного раствора дихромата калия и перенесите в колбу для титрования, прибавьте 15 мл 1М раствора серной кислоты, отмеренного цилиндром, и 1 г иодида калия, предварительно растворенного в 1–2 мл воды. Колбу закройте пробкой или часовым стеклом и оставьте стоять в темном месте на 5–7 мин, так как реакция между дихроматом и иодидом калия протекает во времени.

По истечении указанного времени выделившийся иод оттитруйте раствором тиосульфата натрия, прибавляя его сначала быстро, затем медленно, по каплям, при перемешивании до получения светло-желтой окраски раствора. После этого прибавьте 1–2 мл раствора крахмала, перемешайте и продолжайте титрование по каплям до перехода синей окраски раствора в бесцветную. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0,1 мл. Рассчитайте среднюю концентрацию раствора тиосульфата натрия.

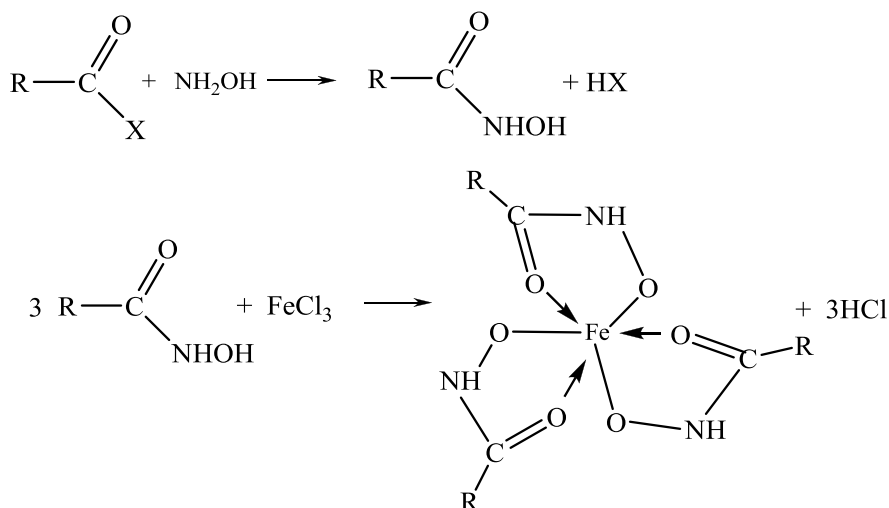
2. Приготовление раствора определяемого лекарственного препарата.

Выданный Вам образец лекарственного препарата количественно перенесите в мерную колбу на 100 мл, растворите в небольшом объеме воды, перемешайте и доведите раствор в колбе до метки. Закройте колбу пробкой и тщательно перемешайте, многократно переворачивая колбу.

3. Определение содержания аскорбиновой кислоты методом прямой иодометрии.

С помощью воронки залейте во вторую бюретку стандартный раствор иода, заполните носик. С помощью чистой пипетки отберите аликвоту приготовленного раствора лекарственного препарата объемом 10 мл и перенесите ее в колбу для титрования, добавьте мерным цилиндром 20 мл 1М раствора серной кислоты и 1–2 мл раствора крахмала. Титруйте пробу раствором иода до появления синей окраски, не исчезающей в течение 30 сек. Повторите аналогичную процедуру, пока не получите три результата, отличающиеся не более чем на 0,1 мл. Результаты усредните и рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в выданном лекарственном препарате.

В фармацевтическом анализе оценка подлинности органических лекарственных препаратов в большинстве случаев сводится к проведению качественных реакций функциональных групп. Среди них можно выделить реакции, основанные на образовании окрашенных хелатных комплексов с катионами некоторых металлов (чаще всего Cu^{2+} и Fe^{3+}). Одной из таких реакций является гидроксамовая проба, применяемая для идентификации производных карбоновых кислот: в щелочной среде гидроксилламин, реагируя с амидами, сложными эфирами и другими производными, образует гидроксамовые кислоты, которые после подкисления минеральной кислотой и последующего прибавления хлорида железа (III) образуют красные или красно-коричневые хелатные комплексы:



- *para*-аминосалициловая (2-гидрокси-4-аминобензойная) кислота,
- сульфаниловая (4-аминобензолсульфоновая) кислота,
- салициловая (2-гидроксибензойная) кислота,

- тимол (2-изопропил-5-метилфенол),
- аспирин (2-ацетоксибензойная кислота),
- парацетамол (*пара*-ацетаминофенол),
- фенацетин (*N*-(4-этоксифенил)ацетамид),
- бензойная кислота,
- анестезин (этил-4-аминобензоат),
- *пара*-аминофенол.



Задания

1. Изобразите структурные формулы всех определяемых веществ.
2. Какие из препаратов нельзя хранить в условиях повышенной влажности? Ответ аргументируйте и подтвердите уравнениями химических реакций.
3. Предложите план определения данных веществ с использованием имеющихся на рабочих столах реактивов. Запишите уравнения реакций обнаружения функциональных групп в общем виде.
4. Используя находящиеся на столе реактивы и оборудование, определите вещества в пробирках. Опишите ход определения.
5. Получите у наблюдателя таблетку лекарственного вещества и, используя метод ТСХ, определите, какая таблетка – аспирин или парацетамол – была Вам выдана. При проведении ТСХ анализа в качестве метчиков используйте ранее выданные Вам соответствующие субстанции. В листе ответов зарисуйте вид полученных хроматограмм и рассчитайте R_f для метчиков и определяемого лекарственного вещества.

Реактивы: дистиллированная вода, 10% водные растворы NaOH, NaHCO₃, HCl, 1% водный раствор FeCl₃, свежеприготовленный щелочной раствор NH₂OH в 96% этаноле, этанол.

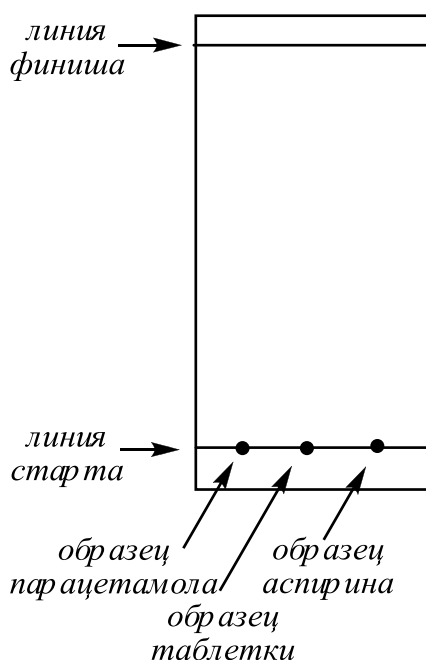
Оборудование: штатив с пробирками (15 шт.), капельницы с растворами реактивов (6 шт.), шпатель, водяная баня.

Для ТСХ: ступка с пестиком для измельчения таблетки, этанол для

растворения образцов, три короткие пробирки, пластины Silufol или Sorbfil, элюенты (хлороформ : этанол (99 : 1), хлороформ : аммиак : пропанол-2 (9 : 2 : 9)), хроматографическая камера (2 шт.), капилляры, проявитель – 5% водный раствор FeCl_3 .

Методика проведения ТСХ анализа

Выданную таблетку измельчите в ступке при помощи пестика. В короткую пробирку поместите несколько миллиграммов полученного порошка и растворите примерно в 1 мл этанола. В две другие короткие пробирки поместите такие же количества ранее распознанных образцов аспирина и парацетамола, соответственно, и растворите их примерно в 1 мл этанола.



В первую хроматографическую камеру (стакан, накрытый чашкой Петри) поместите элюент №1 – хлороформ : этанол (99 : 1), во вторую камеру – элюент №2 – хлороформ : аммиак : пропанол-2 (9 : 2 : 9). Высота элюентов в стаканах не должна быть больше 0,5 см. Камеры накройте и оставьте на некоторое время (15–20 мин) насыщаться парами растворителей.

На двух хроматографических пластинках размером 4×10 см карандашом аккуратно отметьте линию старта на расстоянии примерно 1 см от края пластинки. На линии старта отметьте три точки на расстоянии 1 см друг от друга и с помощью капилляра нанесите:

- 1 – спиртовой раствор первого метчика (парацетамола),
- 2 – спиртовой раствор анализируемого лекарственного вещества,
- 3 – спиртовой раствор второго метчика (аспирина).

Первую пластину поместите в камеру с элюентом №1, вторую – в камеру с элюентом №2 и выдерживайте до тех пор, пока элюенты не поднимутся практически до верха пластинки. Пластинки извлеките из камер, зафиксируйте

карандашом линию финиша элюента.

После высушивания пластинки обрызгайте проявителем – 5% раствором хлорида железа (III). Обведите карандашом проявившиеся сине-фиолетовые пятна. Для всех пятен рассчитайте R_f .

R_f – это отношение длины пробега вещества (расстояние от линии старта до центра пятна) к длине пробега растворителя (расстояние от линии старта до линии финиша).

Сравнивая значения R_f , сделайте вывод о том, таблетка какого лекарственного вещества Вам была выдана.

