

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И. П. Павлова»
Министерство здравоохранения РФ
Кафедра общей и биоорганической химии

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ ПСПБГМУ ИМ.
И. П. ПАВЛОВА (2024/2025 УЧЕБНЫЙ ГОД)**

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
РИЦ ПСПБГМУ
2025**

Составители:

С. В. Агеев, Г. М. Бердичевский, А. А. Ванин, А. Е. Градов, М. А. Золенко, К. М. Ляпишев, О. В. Миколайчук, А. С. Мерещенко, Б. В. Папонов, Е. А. Попова, А. В. Протас, И. С. Пошихонов, А. А. Проявкин, К. Н. Семёнов (ответственный редактор), О. В. Стефанова, В. Д. Хрипун, Е. Г. Чупахин, В. В. Шаройко, Г. О. Юрьев

Рецензент:

К. х. н., доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии СПбГУ *М. Ю. Скрипкин*

Пособие утверждено на заседании Цикловой методической комиссии физиолого-химических дисциплин. Протокол № 11 от 01.04.2025 года.

Олимпиада школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2024/2025 учебный год): учеб.-метод. пособие / под ред. К. Н. Семёнова — СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2025. — 95 с.

ISBN

Данное пособие посвящено разбору заданий отборочного и заключительного этапов Олимпиады школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2024/2025 учебный год). К каждому заданию обоих этапов даны условие и полный разбор с указанием баллов.

Издание предназначено для школьников при подготовке к Олимпиаде школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова.

ISBN

©РИЦ ПСПбГМУ, 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА.....	12
8 класс.....	12
Задача 1.....	12
Задача 2.....	13
Задача 3.....	14
Задача 4.....	16
Задача 5.....	17
9 класс.....	19
Задача 1.....	19
Задача 2.....	20
Задача 3.....	21
Задача 4.....	22
Задача 5.....	23
10 класс.....	26
Задача 1.....	26
Задача 2.....	27
Задача 3.....	28
Задача 4.....	30
Задача 5.....	32
11 класс.....	34
Задача 1.....	34
Задача 2.....	36
Задача 3.....	40
Задача 4.....	42
Задача 5.....	44
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА.....	47
8 класс.....	47
Задача 1.....	47
Задача 2.....	48
Задача 3.....	49
Задача 4.....	51
9 класс.....	54
Задача 1.....	54
Задача 2.....	56
Задача 3.....	59
Задача 4.....	61
10 класс.....	63

Задача 1.....	63
Задача 2.....	68
Задача 3.....	70
Задача 4.....	72
Задача 5.....	75
11 класс.....	79
Задача 1.....	79
Задача 2.....	83
Задача 3.....	87
Задача 4.....	89
Задача 5.....	93
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	95

ВВЕДЕНИЕ

ПСПбГМУ им. И. П. Павлова — образовательное учреждение с богатыми историческими традициями, в котором ежегодно проходят обучение более 5000 учащихся. Обладая авторитетными научными школами и крупной клинической базой, Университет более века вносит свой вклад в развитие медицины и здравоохранения. Приоритетной задачей Университета является подготовка высококвалифицированных кадров, привлечение одарённых абитуриентов и работа с талантливыми молодыми учёными. С этой целью проводятся различные мероприятия: научные и научно-популярные лекции ведущих российских и зарубежных учёных («Лаборатория биомедицинского материаловедения: новые принципы создания «умных лекарств»», «Углеродные наноструктуры: построй свой собственный наномир», «Химические элементы биосферы» и др.), мастер-классы по подготовке к ЕГЭ, экскурсии по музеям Университета, конференции для школьников, Олимпиады. Университет активно участвует в организации и проведении различных всероссийских и международных акций и профориентационных мероприятий («Ночь музеев», «В музей сегодня — в науку завтра!», «Химическая лабораторная»).

Олимпиада по химии — важная часть профориентации школьников — долгое время проводилась в ПСПбГМУ им. И. П. Павлова в городском масштабе, а с 2021 года сменила статус на всероссийский и даже международный. Основной целью Олимпиады является поддержка школьников, глубоко интересующихся химией, а также их мотивация к дальнейшему изучению естественных наук. Олимпиадные задания имеют высокую степень оригинальности и охватывают все разделы школьного курса химии, включая цепочки химических превращений, расчётные задачи, задания на установление соответствий. Для подготовки олимпиадных заданий привлекаются ведущие школьные учителя и преподаватели профильных высших учебных заведений.

Организационный комитет Олимпиады включает ведущих учёных из крупнейших вузов и научно-исследовательских центров России и зарубежья. В 2023–2024 учебном году в состав Оргкомитета входят д. м. н., академик РАН Ю. С. Полушин (заведующий кафедрой анестезиологии и реаниматологии Университета), д. м. н., профессор А. И. Ярёмченко (проректор по учебной работе Университета), д. х. н., профессор И. В. Мурин (заведующий кафедрой химии твёрдого тела Института химии СПбГУ), д. х. н., член-корреспондент РАН В. В. Гусаров (заведующий лабораторией новых неорганических материалов ФТИ им. А. Ф. Иоффе), д. х. н., академик РАН В. Л. Столярова (профессор кафедры общей и неорганической химии Института химии

СПбГУ), д. м. н. В. С. Покровский (заведующий кафедрой биохимии имени академика Т. Т. Берёзова медицинского института РУДН) д. х. н., профессор, академик РАН В. М. Бузник (профессор кафедры общей и неорганической химии РГУ нефти и газа имени И. М. Губкина), д. х. н., профессор, академик РАН А. Б. Ярославцев (заведующий лабораторией ионики твёрдого тела Института общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН), д. т. н., доцент А. П. Шевчик (ректор Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)), д. б. н., профессор, член-корреспондент РАН А. Н. Томилин (директор Института цитологии РАН), д. б. н., профессор, член-корреспондент РАН О. В. Шамова (заместитель директора по научной работе, заведующий отделом общей патологии и патофизиологии, заведующий лабораторией альтернативных антимикробных препаратов ИЭМ), д. х. н., профессор А. М. Тойкка (заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики Института химии СПбГУ), д. х. н., профессор В. А. Островский (профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота СПбГТИ(ТУ)), д. м. н., профессор Т. Д. Власов (декан лечебного факультета Университета), PhD Д. А. Нерух (профессор кафедры математики Астонского университета (Соединённое Королевство)), PhD О. В. Преждо (профессор Университета Южной Калифорнии (США)), д. х. н., член-корреспондент НАН Беларуси А. И. Иванец (министр образования Республики Беларусь), д. м. н., профессор Ж. А. Ризаев (ректор Самаркандского государственного медицинского университета Республики Узбекистан), д. м. н. Л. В. Васина (заведующий кафедрой биологической химии Университета), д. х. н. К. Н. Семёнов (заведующий кафедрой общей и биоорганической химии, заведующий лабораторией биомедицинского материаловедения Университета), д. х. н., доцент О. В. Альмяшева (заведующий кафедрой физической химии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)), М. К. Топунова (директор СПб ГБОУ «Лицей № 280 имени М. Ю. Лермонтова»), Н. Е. Биндас и А. Р. Мухлиханов (обучающиеся первого курса Университета). В состав Оргкомитета входит представитель органов государственной власти Российской Федерации И. Ю. Ганус (первый заместитель председателя комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга). Председателем Оргкомитета является выдающийся учёный и врач, ректор Университета, д. м. н., академик РАН, профессор С. Ф. Багненко.

Председателем Методической комиссии является д. б. н., доктор медицины, доцент, профессор кафедры общей и биоорганической химии Университета В. В. Шаройко. В состав Методической комиссии входят ведущие преподаватели вузов Санкт-Петербурга (Институт химии СПбГУ,

СПбГТИ(ТУ), РГПУ им. А. И. Герцена) и сотрудники кафедры общей и биоорганической химии Университета. Председателем Жюри является д. х. н., профессор кафедры общей и биоорганической химии Университета Е. А. Попова.

Организатором Олимпиады по химии является одна из старейших кафедр Университета — кафедра общей и биоорганической химии, основанная в 1897 году. На кафедре работали такие выдающиеся российские учёные как В. Е. Тищенко, Ю. С. Залькинд, А. А. Гринберг, К. П. Мищенко и др. С их именами неразрывно связана история развития химической науки в Университете. И в настоящее время на кафедре бережно хранят традиции и память о знаменитых предшественниках. Ведётся большая научная работа по нескольким направлениям, и студенты имеют возможность участвовать в исследованиях. Помимо основных курсов («Химия» и «Биологически активные соединения») для лечебного, педиатрического и стоматологического факультетов, на кафедре разработано 16 новых дисциплин для нового факультета фундаментальной медицины. Студенты этого факультета углублённо изучают химию и выполняют научную работу, получая специальности «врач-биохимик» и «врач-кибернетик». Эти новые специальности вызывают особый интерес у школьников, увлечённых химией и медициной. Для таких абитуриентов участие в Олимпиаде по химии — возможность проверить свои знания по химии и получить бонусы при поступлении в высшее учебное заведение.

С 1900 по 1915 годы кафедрой заведовал академик АН СССР В. Е. Тищенко. Среди наиболее значимых научных достижений В. Е. Тищенко следует отметить определение химической природы различных сортов нефти; создание рецептуры лабораторных стёкол; изобретение посуды для промывки, осушения и поглощения газов («склянка Тищенко»); разработку способа получения камфоры. Кроме того, академик В. Е. Тищенко является первым биографом Д. И. Менделеева («Д. И. Менделеев, его жизнь и деятельность»).

С 1923 по 1933 годы к руководству кафедрой неорганической химии был привлечён профессор Ю. С. Залькинд, специалист в области органической химии. Среди научных направлений Ю. С. Залькинда можно выделить следующее: исследования в области каталитического гидрирования ацетиленовых производных; изучение магнийорганических соединений; работы в области синтеза различных пластификаторов и пластмасс и др.

В период с 1933 по 1946 годы кафедрой руководил выдающийся химик, профессор А. А. Гринберг, автор большого числа научных работ и монографий, член-корреспондент, а впоследствии академик АН СССР. Научные работы А. А. Гринберга прежде всего были связаны с синтезом и

изучением комплексных соединений. А. А. Гринберг исследовал строение и стереохимию комплексных соединений платины, в частности, предложил новый метод определения строения геометрических изомеров (метод Гринберга), изучил кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений в растворах; применил метод меченых атомов для изучения строения и свойств комплексных соединений. Кроме того, академик А. А. Гринберг исследовал комплексные соединения урана, тория и других элементов. В 1925 году А. А. Гринберг был удостоен премии имени А. М. Бутлерова, в 1941 году — премии имени Л. В. Писаржевского, в 1946 году — Государственной премии СССР.

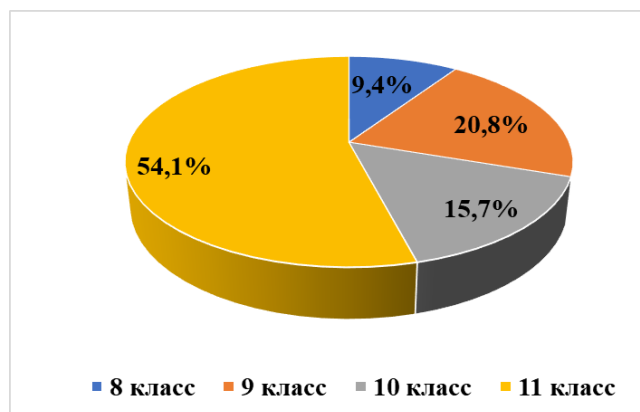
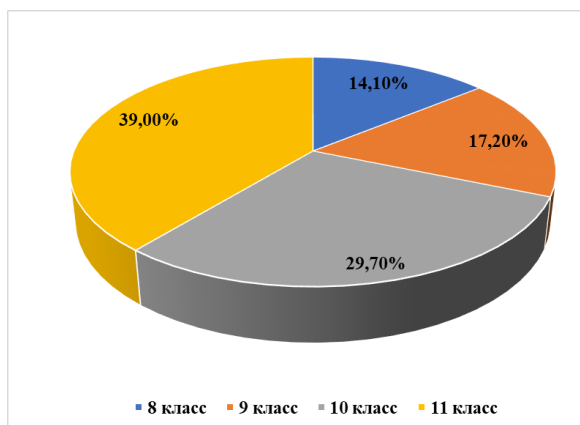
В 1942 году кафедрой заведовал профессор К. П. Мищенко, заслуженный деятель науки РСФСР, крупнейший специалист в области термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов.

С каждым годом интерес к Олимпиаде по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова растёт. В 2024–2025 учебном году в отборочном этапе Олимпиаде приняло участие 1192 человек из 77 регионов России и 15 иностранных государств (Ирана, Китая, Беларуси, Туркменистана, Казахстана, Таиланда, Бенина, Израиля, Испании, Латвии, Сирии, Судана, Таджикистана, Турции и Узбекистана).



География участников отборочного этапа Олимпиады.

Участниками Олимпиады стали учащиеся 8–11 классов, при этом процент участников из невыпускных классов составил 61 % для отборочного этапа и 46 % для заключительного.



Распределение участников отборочного (слева) и заключительного (справа) этапов Олимпиады по классам.

В заключительный этап Олимпиады прошли 385 человек (32,3 %). Площадками для проведения заключительного этапа стали ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (г. Санкт-Петербург), МБОУ СОШ № 3 г. Сковородино, МБОУ г. Астрахани «СОШ № 9», МБОУ «Гимназия № 22» (г. Белгород), МАОУ «Гимназия № 1» г. Брянска, МБОУ СОШ № 15 (г. Гусь-Хрустальный), БОУ ВО «Вологодский многопрофильный лицей», МБОУ Образовательный центр «Содружество» (г. Воронеж), РУДН (г. Москва), ГБОУ СОШ № 32 им. Л. В. Бобковой (г. Севастополь), ДМО Лицей-предуниверсарий (г. Донецк), МАОУ лицей № 35 им. В. В. Буткова (г. Калининград), ГБНОУ «Лицей № 84 им. В. А. Власова» (г. Новокузнецк), КОГОАУ ЛЕН (г. Киров), Клуб одарённых детей «Матрица» (г. Краснодар), МАОУ СШ № 144 (г. Красноярск), МБОУ «Лицей № 6 имени М.А. Булатова» (г. Курск), МАОУ СОШ № 20 (г. Липецк), МБОУ Лицей № 8 (г. Нижний Новгород), СУНЦ НГУ (г. Новосибирск), БОУ г. Омска «Гимназия № 115» (г. Омск), МОАУ «Лицей № 4» (г. Оренбург), Муниципальный бюджетный лицей № 1 г. Орла, ГБНОУ ПО «Губернский лицей» (г. Пенза), МАОУ СОШ с УИОП №3 (г. Березники), МОБУ ЦО «Знание» (с. Zubovo), МОБУ «Якутский городской лицей», МБОУ «Гимназия № 179-центр образования» (г. Казань), МБОУ «Лицей имени Н. Г. Булакина» (г. Абакан), МБОУ «Гимназия № 36» (г. Ростов-на-Дону), МБОУ «Многопрофильная школа № 17» (г. Рязань), ГАОУ СО «Физико-технический лицей № 1» (г. Саратов), МАОУ СОШ № 25 (г. Екатеринбург), Региональный центр «Смоленский Олимп» (г. Смоленск), МАОУ «Лицей № 5 города Ставрополя», МОУ «Тверской лицей», ЦПОД ТО «Созвездие» (г. Новомосковск), МАОУ гимназия № 21 (г. Тюмень), МАОУ Гимназия № 56 (г. Ижевск), МБОУ СОШ № 6 (г. Радужный), МБОУ «Лицей № 1» (г. Нефтеюганск), МБОУ «Гимназия № 1 г. Челябинска», МБОУ «Лицей № 44» г. Чебоксары, ГОУ ЯО Средняя школа «Провинциальный колледж».- Победителем Олимпиады (диплом I степени) стал 1 человек, призёрами — 16

человек, из них дипломом II степени были награждены 2 человека, III степени — 14 человек. Стоит отметить, что победителями и призёрами Олимпиады стали учащиеся из различных регионов России: г. Санкт-Петербурга, г. Москвы, ДНР, Калининградской, Пензенской, Смоленской, Ульяновской областей, Краснодарского, Красноярского, Хабаровского краёв, Республики Башкортостан и Республики Мордовия. Кроме того, призёрами стали по одному участнику из Ирана и Китая, что даёт им право поступления в ПСПбГМУ им. И. П. Павлова без вступительных испытаний. Членами жюри были отмечены высокий уровень работ и мотивация участников к решению заданий повышенной сложности, большая часть которых носила междисциплинарный характер. Участники Олимпиады продемонстрировали не только знание формул и понимание основных закономерностей протекания химических процессов, но и умение логически и творчески мыслить и активно привлекать для решения задач знания из смежных областей: физики, биологии, математики.

Критерии определения победителей и призёров

Отборочный этап

Победителями отборочного этапа Олимпиады школьников по химии признаются участники, набравшие 70 баллов и более из 100 возможных, но не более первых 8 % мест в рейтинговом списке участников. Призёрами отборочного этапа признаются участники, набравшие 30 баллов и более. Общее количество победителей и призёров отборочного этапа олимпиады не превышало 45 % от общего фактического числа участников этапа олимпиады.

Заключительный этап

Победителями Олимпиады признаются участники, набравшие 80 и более баллов из 100 возможных. При этом количество победителей не превышало 8 % от общего числа участников заключительного этапа Олимпиады. Призёрами Олимпиады признаются участники, набравшие 60 баллов и более. Второе место присуждалось участникам, набравшим от 70 до 79 баллов; третье место — от 60 до 69 баллов. При этом совокупное количество победителей и призёров заключительного этапа Олимпиады не превышало 25 % от общего числа участников заключительного этапа Олимпиады.

Победители и призёры Олимпиады школьников по химии (2024–2025 учебный год)

9 класс

1. Рогожина Софья Саввична (Ульяновская область) — диплом I степени.
2. Мустафин Роман Наилевич (Республика Башкортостан) — диплом II степени.
3. Корсаков Владимир Сергеевич (Пензенская область) — диплом III степени.
4. Стенина Варвара Романовна (Республика Мордовия) — диплом III степени.
5. Камынин Ярослав Александрович (Калининградская область) — диплом III степени.
6. Гумарова Елена Вадимовна (Хабаровский край) — диплом III степени.
7. Файзуллина Динара Азаматовна (Республика Башкортостан) — диплом III степени.

11 класс

1. Семенцова Алина Павловна (г. Москва) — диплом II степени.
2. Крюков Константин Русланович (Красноярский край) — диплом III степени.
3. Жэнь Хунцин (Китайская Народная Республика) — диплом III степени.
4. Аль Тайеб Сайед Саджад (Исламская Республика Иран) — диплом III степени.
5. Яськов Всеволод Владимирович (Смоленская область) — диплом III степени.
6. Беглюк Ольга Дмитриевна (Красноярский край) — диплом III степени.
7. Литвинов Олег Юрьевич (г. Санкт-Петербург) — диплом III степени.
8. Чабанова Анастасия Алексеевна (ДНР) — диплом III степени.
9. Беженарь Григорий Витальевич (г. Санкт-Петербург) — диплом III степени.
10. Ильина Анастасия Владимировна (Краснодарский край) — диплом III степени.



Участники церемонии награждения 29 марта 2025 года в ПСПбГМУ им. И. П. Павлова.

ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА

8 класс

Задача 1

Порошок металла массой 8,1 г сплавляли с серой массой 20 г. После охлаждения и отделения избытка серы массой 5,6 г твёрдый остаток полностью растворился в 299 г 15 % водного раствора КОН.

1. Определите зашифрованный металл, ответ подтвердите расчётами.
2. Напишите уравнения протекающих реакций.
3. Найдите массовые доли продуктов в образовавшемся растворе.

Решение:

Найдём мольное соотношение серы и металла в образующемся сульфиде:

Рассчитаем массу и количества вещества серы, вступившей в реакцию:

$$m(S) = 20 - 5,6 = 14,4 \text{ г}$$

$$n(S) = 14,4 / 32 = 0,45 \text{ моль}$$

Таким образом, возможно образование сульфидов с формулами Me_2S , MeS , Me_2S_3 , с количеством вещества металла 0,9 моль, 0,45 моль и 0,3 моль, соответственно.

Рассчитаем молярную массу металла 8,1 г которого соответствует 0,9 моль, 0,45 моль и 0,3 моль:

$$M(Me) = m / n$$

$$M(Me) = 8,1 / 0,9 = 9 \text{ г/моль}$$

$$M(Me) = 8,1 / 0,45 = 18 \text{ г/моль}$$

$$M(Me) = 8,1 / 0,3 = 27 \text{ г/моль}$$

Если $M(Me) = 9 \text{ г/моль}$, то это Be (не подходит, так как при данных условиях сульфид бериллия не образуется).

Металла с молярной массой 18 г/моль не существует.

Если $M(Me) = 27 \text{ г/моль}$, то это алюминий (подходит).

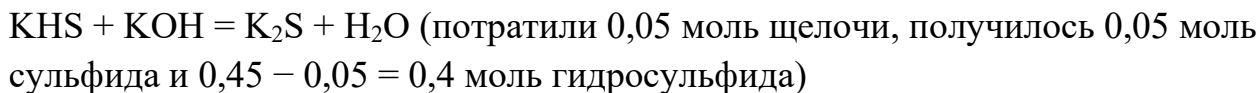
$$n(Al) = 8,1 / 27 = 0,3 \text{ моль}$$

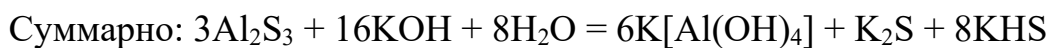
Уравнение реакции между алюминием и серой:



$$n(KOH) = 299 \cdot 0,15 / 56 = 0,8 \text{ моль}$$

Раз сульфид полностью растворился, то должен получиться $K[Al(OH)_4]$, но на образование сульфида калия не хватит гидроксида, предположим получение гидросульфида, а остаток щелочи переведёт часть гидросульфида в сульфид.





Масса раствора = $299 + 0,15 \cdot 150 = 321,5$ г

$n(\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 2n(\text{Al}_2\text{S}_3) = 0,3$ моль

$n(\text{K}_2\text{S}) = 0,05$ моль

$n(\text{KHS}) = 0,4$ моль

$m(\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 0,3 \cdot 134 = 40,2$ г

$m(\text{K}_2\text{S}) = 0,05 \cdot 110 = 5,5$ г

$m(\text{KHS}) = 0,4 \cdot 72 = 28,8$ г

$w(\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]) = 40,2 \cdot 100 \% / 321,5 = 12,5 \%$

$w(\text{K}_2\text{S}) = 5,5 \cdot 100 \% / 321,5 = 1,7 \%$

$w(\text{KHS}) = 28,8 \cdot 100 \% / 321,5 = 9,0 \%$

Разбалловка:

1. Определение металла — 2 балла, расчёт металла — 2 балла.
 2. Уравнения реакций — по 4 балла (всего 8 баллов).
 3. Определение массовых долей продуктов — по 4 балла (всего 8 баллов).
- Итого: 20 баллов.

Задача 2

В бинарном соединении изотопа лития-7 с некоторым элементом число нейтронов в 1,25 раза больше, чем число электронов, при этом количество нейтронов в неизвестном элементе в 2,66 раз больше, чем количество электронов в атоме лития-7.

1. Какой элемент входит в состав этого соединения?
2. Установите молекулярную формулу соединения.
3. Напишите реакцию данного соединения с водой и с раствором соляной кислоты.

Решение:

Найдём число электронов и нейтронов в изотопе лития-7:

Число электронов равно 3.

Число нейтронов равно $7 - 3 = 4$

Пусть x – число нейтронов неизвестного элемента. Тогда по условию,

$$x / 3 = 2,66$$

$$x = 7,98 \approx 8$$

Таким образом в изотопе неизвестного элемента 8 нейтронов.

Валентность лития в бинарных соединениях всегда равна I. Тогда рассмотрим все некоторые соединения с разным количеством атомов лития в соединении:

1) LiX

$$(4 + 8) / (3 + y) = 1,25$$

$y = 6,6$ (не подходит ни один химический элемент)

2) Li_2X

$$(2 \cdot 4 + 8) / (2 \cdot 3 + y) = 1,25$$

$y = 6,8$ (очень похоже на азот, но азот не образует соединение Li_2X)

3) Li_3X

$$(3 \cdot 4 + 8) / (3 \cdot 3 + y) = 1,25$$

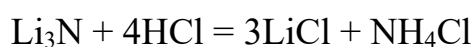
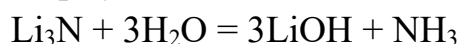
$y = 7$ (это азот)

Следовательно, неизвестный химический элемент — это азот, а атомная масса азота в этом соединении:

$$A_r = 7 + 8 = 15$$

Это изотоп азота-15.

Формула соединения ${}^7\text{Li}_3{}^{15}\text{N}$



Разбалловка:

1. Определение элемента — 4 балла.
2. Установление молекулярной формулы — 4 балла.
3. Уравнения реакций — по 6 баллов (всего 12 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Следствие из закона Авогадро гласит, что молярный объём любого газа есть постоянная величина и примерно равна 22,4 л/моль (справедливо только для идеального газа). Однако такое значение является истинным только при условии, что газ находится при нормальных условиях (н. у.). Как показала практика, нормальные условия не всегда выполняются в процессе исследований, экспериментов, отбора газовых проб и так далее, поэтому полученное значение объёма газа приводят к нормальным условиям и только потом выполняют расчёты.

В лаборатории приготовили газовую смесь объёмом 600 дм³, состоящую из кислорода и бинарного соединения **X** с относительной плотностью по воздуху 1,17 и массовой долей одного из элементов 0,94. Соединение **X** взято в избытке. Объём газовой смеси был измерен при следующих условиях: $t = 36\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,5\text{ атм}$. Газовую смесь подожгли, а после реакции объём газовой смеси составил 120 дм³. Объём газовой смеси после сгорания был измерен при следующих условиях: $t = 14\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1,2\text{ атм}$.

1. Определите соединение **X**, напишите уравнение химической реакции горения исходной газовой смеси. Какое было бы уравнение химической реакции, если бы кислород был в избытке?
2. Определите объёмы газовых смесей до и после реакции горения при н. у.

3. Определите мольную долю каждого компонента в исходной газовой смеси.

Примечание: уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Решение:

1. Найдём молярную массу соединения **X**. Для этого умножим относительную плотность вещества на молярную массу воздуха: $1,17 \cdot 29 = 34$ г/моль. Методом подбора определяем, что атомная масса одного из элементов равна:

$A_r = 34 \cdot 0,94 = 32$ — это сера.

$A_r = 34 \cdot 0,94 / 2 = 16$ — это кислород

Атомная масса другого элемента:

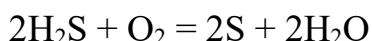
$A_r = 34 \cdot 0,06 = 2,04$ (элемента с такой атомной массой в системе Менделеева нет).

$A_r = 34 \cdot 0,06 / 2 = 1,02$ — это водород.

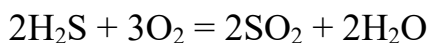
Возможны следующие соединения на основании расчёта:

H_2O_2 и H_2S . H_2O_2 не вступает в реакцию с кислородом, поэтому соединение **X** — это сероводород H_2S .

Уравнение окисления сероводорода, если в избытке взят сероводород:



Если кислород взят в большом избытке, то идёт окисление серы до диоксида серы:



2. Чтобы привести объем газа или газовой смеси к нормальным условиям, необходимо использовать уравнение Менделеева — Клапейрона:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Нормальные условия это: $T = 273,15$ К (или 0 °С) и $p = 1$ атм (или 101325 Па).

Подставим значения в уравнение для исходной газовой смеси:

$$\frac{101325 V_1}{273,15} = \frac{1,5 \cdot 101325 \cdot 600}{(36 + 273,15)}$$

$$V_1 = 795 \text{ дм}^3$$

Теперь подставим в уравнения данные для газовой смеси после поджига:

$$\frac{101325 V_1}{273,15} = \frac{1,2 \cdot 101325 \cdot 120}{(14 + 273,15)}$$

$$V_2 = 137 \text{ дм}^3$$

Обозначим за x количество вещества H_2S , а за y количество вещества O_2 .

Тогда, суммарное количество вещества — $x + y$. В таком случае получим:

$$22,4(x + y) = 795$$

Так как сероводород взят в избытке, то после поджига газовая смесь будет состоять только из сероводорода. Конечное количество вещества сероводорода равно:

$$n(\text{H}_2\text{S}) = x - 2y$$

Тогда, составим систему уравнений:

$$22,4(x + y) = 795$$

$$22,4(x - 2y) = 137$$

Тогда:

$$x = 25,70 \text{ моль}$$

$$y = 9,79 \text{ моль}$$

$$V(\text{O}_2) = 9,79 \cdot 22,4 = 219,3 \text{ дм}^3$$

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 25,7 \cdot 22,4 = 575,7 \text{ дм}^3$$

Объёмная доля кислорода:

$$219,3 \cdot 100 \% / 795 = 27,6 \%$$

Объёмная доля сероводорода:

$$575,7 \cdot 100 \% / 795 = 72,4 \%$$

Разбалловка:

1. Определение соединения **X** — 2 балла, уравнения химических реакций — по 2 балла (всего 4 балла).
 2. Определение объёмов — по 2 балла (всего 8 баллов).
 3. Определение объёмных долей — по 3 балла (всего 6 баллов).
- Итого: 20 баллов.

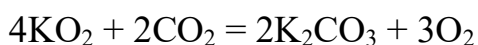
Задача 4

Как-то раз Лёшка рассказал своему другу Эдику, что в их городе недалеко от берега в большом озере есть затопленный старый военный корабль. Эдик очень воодушевился идеей проникнуть туда и найти что-то интересное для дедушки, который владел краеведческим музеем. Подготовка предстояла серьёзная: было необходимо раздобыть костюм для погружения, а также баллон с газовой смесью. Костюм Эдик раздобудет у дедушки в музее под покровом ночи, а вот с баллоном придётся повозиться. Лёшка был крупным специалистом в различных областях знаний, и он подсказал Эдику, что ему для погружения понадобится газовая смесь с повышенным содержанием кислорода, которую Лёшка сможет сделать, если Эдик предоставит ему 78,8 л кислорода (н. у.). Эдик быстренько смекнул, что может это сделать с помощью самостоятельно собранной установки, в которую он сможет дышать, а на выходе собирать чистый кислород. Установка работает на выдыхаемом воздухе человеком с использованием надпероксида калия.

1. Рассчитайте, сколько часов Эдику придётся дуть в свой аппарат и какую массу надпероксида калия загрузить в него, если за час Эдик выдыхает 15 л углекислого газа.
2. Для регенерации кислорода достаточно часто используется другое бинарное соединение, содержащее 58,97 % металла. Приведите уравнение реакции регенерации кислорода с участием этого соединения.
3. В каком массовом соотношении нужно смешать эти два соединения, чтобы в результате регенерации кислорода давление в замкнутой системе не менялось?

Примечание: при решении задачи содержанием кислорода в выдыхаемом воздухе пренебречь.

Решение:



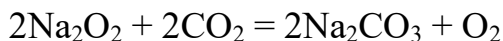
15 л в час это — $15 / 22,4 = 0,67$ моль CO_2

78,8 л это — $78,8 / 22,4 = 3,518$ моль O_2

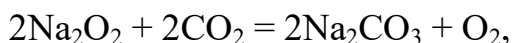
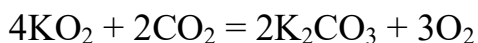
По уравнению реакции получается, что ему нужно надышать 2,345 моль CO_2 , из чего следует: $2,345 / 0,67 = 3,5$ ч, а надпероксида потребуется 4,69 моль, что составляет:

$$4,69 \cdot 71,1 = 333,46 \text{ г.}$$

Другое соединение — Na_2O_2



Для того, чтоб давление в системе не менялось необходимо взять соотношение 1:1, так как согласно уравнениям реакций:



суммарно в левой части у нас четыре моль CO_2 , в правой четыре моль O_2 .

Тогда масса надпероксида калия $4 \cdot 71 = 284$ г, масса пероксида натрия $2 \cdot 78 = 156$ г. Массовая доля надпероксида калия $284 / (284 + 156) = 64,5$ %, для пероксида натрия 35,5 %.

Разбалловка:

1. Определение времени и массы — по 4 балла (всего 8 баллов).
 2. Уравнение реакции — 2 балла.
 3. Определение массового соотношения — 10 баллов.
- Итого: 20 баллов.

Задача 5

Бинарное вещество А на 5,88 % по массе состоит из самого распространённого элемента во Вселенной, а второй элемент является самым распространённым в земной коре. Вещество А, несмотря на свою простоту, до сих пор находит

активное применение в медицине: особенно для обработки глубоких ран, ведь образование большого количества пены (реакция 1) при взаимодействии с ферментом каталазой обеспечивает размягчение тканей и более простое отделение патологических образований, что уменьшает время заживления.

1. Определите химическую формулу вещества **A** и напишите его название. Напишите реакцию 1.

Для приготовления 3 %-го медицинского раствора вещества **A** ($\rho = 1,009$ г/мл) используют его 30 %-й раствор ($\rho = 1,112$ г/мл).

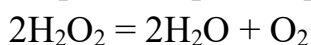
2. Определите объем 30 %-го раствора, необходимого для приготовления трёх литров 3 %-го раствора.

3. Какой объем газа (при н. у.) может выделиться при разложении трёх литров 3 %-го раствора вещества **A**?

4. Зная, что при разложении 1 моль вещества **A** выделяется 98 кДж энергии, найдите количество выделившейся энергии в пункте 3.

Решение:

1. Самый распространённый элемент во Вселенной — это водород, самый распространённый в земной коре — это кислород. Тогда, $n(\text{H}):n(\text{O}) = 5,88 / 1 : 94,12 / 16 = 1:1$, это H_2O_2 . До вещества **A** можно догадаться и по описанию (обработка ран, образование обильной пены, 3 % раствор).



2. Найдём массу 3 % раствора: $m_{3\%} = 3000 \cdot 1,009 = 3027$ г, найдём массу перекиси в нем: $m(\text{H}_2\text{O}_2) = 3027 \cdot 0,03 = 90,81$ г. Теперь найдём массу 30 % раствора, в котором перекиси 90,81 г: $m_{30\%} = 90,81 / 0,3 = 302,7$ г, найдём искомый объем: $V_{30\%} = 302,7 / 1,112 = 272,2$ мл.

3. В предыдущем пункте мы нашли, что самой перекиси 90,81 г, значит $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 90,81 / 34 = 2,67$ моль, из уравнения реакции 1 видим, что количество кислорода в два раза меньше количества перекиси, значит $n(\text{O}_2) = 2,67 / 2 = 1,34$ моль. Объем кислорода равен $V(\text{O}_2) = 1,34 \cdot 22,4 = 30$ л.

4. Так как разложилось 2,67 моль перекиси, то выделилось энергии $2,67 \cdot 98 = 261,66$ кДж.

Разбалловка:

1. Вещество **A** — 2 балла, название — 2 балла, реакция — 2 балла.

2. Масса 3 % раствора — 2 балла, масса чистой перекиси — 2 балла, масса 30 % раствора — 2 балла, объем 30 % раствора — 2 балла. Или 8 баллов при верном расчёте объёма другими способами.

3. Количество вещества перекиси — 1 балл, количество вещества кислорода — 1 балл, объем кислорода — 2 балла.

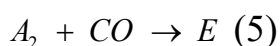
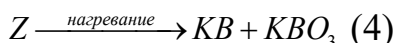
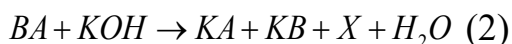
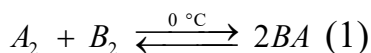
4. Количество энергии — 2 балла.

Итого: 20 баллов.

9 класс

Задача 1

Преподаватель по химии на занятии по галогенам решил донести материал в необычной форме. Он представил несколько уравнений реакций, где два простых вещества показал в виде неизвестных (**A**₂ и **B**₂), а так как он любил ещё и историю (надеясь, что его студенты тоже), то подсказал искать ответ в знании о химическом оружии времён Первой мировой войны.



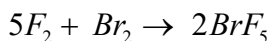
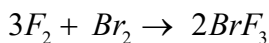
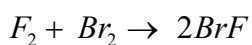
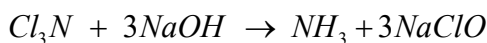
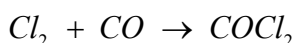
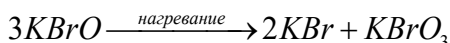
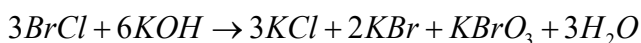
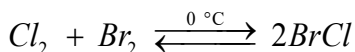
Схемы реакций представлены без стехиометрических коэффициентов.

1. Внесите неизвестные элементы (**A** и **B**) в представленные уравнения реакций, уравняйте их, а также определите дополнительные неизвестные вещества (**E**, **X**, **Y**, **Z**).
2. Что изменится, если в реакции (3) вместо воды использовать раствор щелочи? Напишите уравнение этой реакции.
3. Что изменится, если в реакции (1) вместо **A**₂ использовать избыток простого вещества, являющегося более лёгким элементом и соседом **A** по группе в Периодической системе?
4. Какие из упомянутых в задании веществ использовались в качестве химического оружия во время Первой мировой войны?

Решение:

Так как в качестве химического оружия во время Первой мировой войны использовались хлор и бром, приведём реакции для них.

A₂ — Cl₂, **B**₂ — Br₂, **E** — COCl₂, **X** — KBrO₃, **Y** — HClO, **Z** — KBrO.



Хлор (Cl₂), бром (Br₂), фосген (COCl₂)

Разбалловка:

1. Определение **A**₂, **B**₂, **E**, **X**, **Y**, **Z** — по 2 балла (всего 12 баллов).
 2. Уравнения реакций — по 3 балла (всего 6 баллов).
 3. Определение веществ — по 1 баллу (максимум 2 балла).
- Итого: 20 баллов.

Задача 2

Фосфор прореагировал с избытком газа **X**, являющегося простым веществом, с образованием вещества **A**. Относительная плотность **A** по отношению к **X** равна 2,94. При реакции **A** с водяным паром образуется вещество **B**. Это же вещество **B** может образоваться при реакции вещества **C** с кислородом. При реакции с избытком воды образуются две кислоты. Вещество **C** образуется при реакции фосфора с небольшим количеством газа **X**. При температуре выше 200 °С начинается термическое разложение вещества **A** на упомянутые в задаче вещества. Все зашифрованные вещества при 200 °С являются газами.

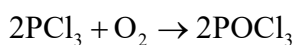
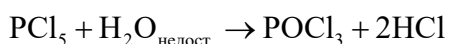
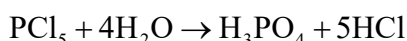
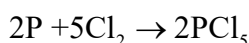
1. Определите вещества **X**, **A**, **B**, **C**, напишите уравнения упомянутых реакций.
2. Найдите константу равновесия K_x , если разложилось 20 % вещества **A**.

Решение:

Очевидно, что вещество **X** может быть или галогеном или кислородом. Начнём перебор с галогена.

x — галоген.

$$\frac{M(PX_5)}{M(X_2)} = 2,94 \quad \frac{31+5x}{2x} = 2,94 \quad x = 35,5 - \text{это хлор}$$



	PCl_5	PCl_3	Cl_2
Исходное	1	—	—
Прореагировало	0,2	—	—
Равновесие	0,8	0,2	0,2

$$V_{\text{см}} = 1 - x + x + x = 1 + x \quad V_{\text{см}} = 1,2$$

$$\varphi_{PCl_5} = \frac{1-x}{1+x} \quad (0,67) \quad \varphi_{PCl_3} = \frac{x}{1+x} \quad (0,17) \quad \varphi_{x_2} = \frac{x}{1+x} \quad (0,17)$$

$$K_x = \frac{0,17 \cdot 0,17}{0,67} = 4,31 \cdot 10^{-2}$$

X — Cl_2 , **A** — PCl_5 , **B** — $POCl_3$, **C** — PCl_3 .

Разбалловка:

1. Определение константы равновесия — 10 баллов.
 2. Определение веществ — по 2,5 балла (всего 10 баллов).
- Итого: 20 баллов.

Задача 3

Озон — мощный антисептик, по силе с которым не может сравниться ни один антибиотик; распространяется даже на те вирусы и бактерии, которые устойчивы к антибиотикам и противовирусным препаратам, как, например, хламидии, вирусы герпеса, гепатитов, при этом клетки человека не повреждаются. Около 90 % атмосферного озона находится в стратосфере, главным образом на высоте от 20 до 40 км над поверхностью Земли. Озон — более сильный окислитель, чем кислород. В отличие от кислорода, озон взаимодействует с подкисленным раствором иодида калия в темноте (на свету кислород постепенно окисляет иодид-ион, из-за чего раствор HI быстро темнеет). Эту реакцию используют как качественную, добавляя в раствор крахмал.

В лаборатории была приготовлена смесь, состоящая из озона и кислорода. При полном разложении озона, находящегося в этой смеси, её объём увеличивается на 25 % (при одинаковых внешних условиях).

1. Определите массу озона в описанной смеси с кислородом, объёмом 800 мл (н. у.).
2. Если через подкисленный раствор иодида калия пропустить описанную смесь кислорода и озона, произойдёт химическая реакция, которая может быть использована как качественная. Запишите возможную (-ые) реакцию (-и).
3. Для чего при проведении данной реакции в раствор добавляют крахмал?
4. Определите максимальную массу иода, которая может образоваться при быстром пропускании 800 мл исходной смеси (н. у.) через подкисленный раствор иодида калия.

Решение:

А) При разложении озона, объем смеси увеличивается на 25 %, т.е. на 200 мл.
 $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$, т. е.

Из двух молекул озона получается три молекулы кислорода.

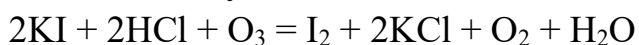
При разложении 2 мл — объём увеличивается на 1 мл

при разложении x мл — объём увеличивается на 200 мл

$x = 400$ мл озона содержится в исходной смеси.

$$m(\text{O}_3) = 0,4 / 22,4 \cdot 48 = 0,857 \text{ г.}$$

Б) При быстром пропускании смеси через раствор с иодидом калия взаимодействует только озон.



В) Эту реакцию используют как качественную для обнаружения озона или ионов Γ^- . В раствор добавляют крахмал, который даёт характерное синее окрашивание вследствие образования комплекса с иодом.

Г) На 1 моль озона можно получить 254 г иода
на 0,01786 моль (что соответствует 400 мл) — x г
 $x = 4,536$ г.

Разбалловка:

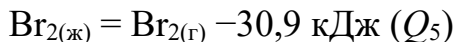
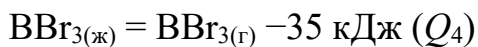
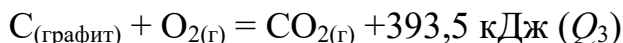
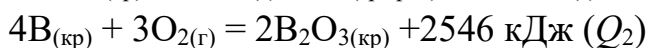
1. Определение массы озона — 6 баллов.
2. Уравнение реакции — 5 баллов.
3. Объяснение роли крахмала — 3 балла
4. Определение массы иода — 6 баллов.

Итого: 20 баллов.

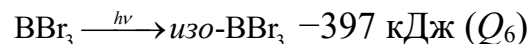
Задача 4

В справочниках можно найти значения теплоты образования сложных веществ из простых. Но, как правило, невозможно измерить эту теплоту напрямую — провести одностадийный синтез и определить тепловой эффект процесса. Поэтому её вычисляют на основе экспериментальных данных о теплотах нескольких реакций, используя закон Гесса. Он позволяет складывать и вычитать термохимические реакции.

1. Определите стандартную теплоту образования газообразного и жидкого бромиды бора исходя из следующих термохимических реакций. Запишите термохимические уравнения, соответствующие стандартным теплотам образования газообразного и жидкого бромиды бора



2. Известно, что при действии ультрафиолетового излучения на бромид бора образуется нестабильный изомер:



Рассчитайте стандартную теплоту образования газообразного *изо*- BBr_3 и предложите его структурную формулу, если известно, что в данной молекуле есть связь $\text{Br}-\text{Br}$.

Решение:

1. Термохимические уравнения, соответствующие стандартным теплотам образования газообразного и жидкого бромиды бора





Стандартная теплоту образования газообразного бромид бора $Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{г})})$ рассчитывается как

$$Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{г})}) = (Q_1 + Q_2 - 3Q_3 + 6Q_5) / 4 = 205 \text{ кДж/моль}$$

Стандартная теплоту образования жидкого бромид бора $Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{ж})})$ рассчитывается как

$$Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{ж})}) = Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{г})}) - Q_4 = 240 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{или } Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{ж})}) = (Q_1 + Q_2 - 3Q_3 - 4Q_4 + 6Q_5) / 4 = 240 \text{ кДж/моль}$$

2. Стандартная теплота образования газообразного *изо*- BBr_3 $Q_{\text{обр}}(\text{изо-BBr}_{3(\text{г})})$ равна

$$Q_{\text{обр}}(\text{изо-BBr}_{3(\text{г})}) = Q_{\text{обр}}(\text{BBr}_{3(\text{г})}) + Q_6 = -192 \text{ кДж/моль}$$

Возможная структура $\text{Br}-\text{B}=\text{Br}^+-\text{Br}^-$

Также принимается радикальная пара $\text{Br}-\text{B}^\bullet-\text{Br}\dots\text{Br}^\bullet$

Разбалловка:

1. Термохимическое уравнения образования газообразного бромид бора — 2 балла.
 2. Термохимическое уравнения образования жидкого бромид бора — 2 балла.
 3. Расчёт теплоты образования газообразного бромид бора из простых веществ — 4 балла.
 4. Расчёт теплоты образования жидкого бромид бора из простых веществ — 4 балла.
 5. Расчёт теплоты образования изомера бромид бора из простых веществ — 4 балла.
 6. Структурная формула изомера бромид брома — 4 балла.
- Итого: 20 баллов.

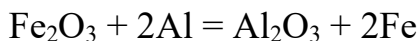
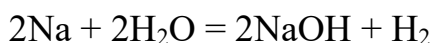
Задача 5

В одной научно-исследовательской лаборатории, которая функционировала под землёй, работали несколько учёных, изучающих химический состав материалов, из которых были сделаны найденные мистические артефакты. При попытке отбора пробы материала с артефакта, который был похож на кубок для питья, началось землетрясение, которое завалило выходы из лаборатории, вывело из строя лифты, а также комплекс устройств, обеспечивающих подачу воздуха в лабораторию. Учёные успели подать сигнал бедствия, но помощь им предстояло ожидать в течение двух суток. В команде учёных были химики, механики и физики, которые пришли к выводу, что смогут дождаться помощи, если сделают и затем используют кислородные свечи. Для их создания им не хватало хлората натрия и порошка железа, однако в наличии были: хлор, натрий, вода, алюминий, нитрат железа(III).

1. Какие превращения необходимо осуществить учёным, чтоб получить реагенты для создания кислородных свечей?
2. Какое количество натрия и нитрата железа(III) им потребуется для создания десяти свечей, если на одну свечу затрачивается 100 г хлората натрия и 25 г железа?
3. Известно, что при получении хлората натрия с использованием газообразного хлора возможно протекание побочной реакции. Напишите уравнение этой реакции и рассчитайте, как изменится количество необходимого для приготовления свечей натрия, если известно, что в побочную реакцию вступило 7,1 г хлора.
4. Как изменилась бы процедура получения свечей, если бы вместо нитрата железа(III) в распоряжении учёных был нитрат железа(II)?
5. Какая масса этой соли потребовалась бы для изготовления такого же количества свечей?

Образованием смешанных и нестехиометрических оксидов железа пренебречь.

Решение:

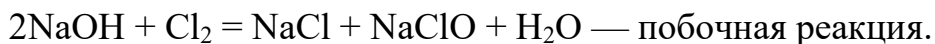


Из уравнения реакции: чтоб получить 100 г NaClO_3 потребуется

$100 / (23 + 35,5 + 48) \cdot 6 \cdot 40 = 225,35 \text{ г NaOH}$ (5,634 моль), а на такое количество NaOH 129,58 г Na .

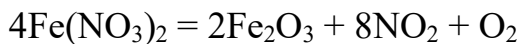
$129,58 \cdot 10 = 1295,8 \text{ г}$ потребуется Na на 10 свечей; чтобы получить 25 г Fe потребуется

$25 / 56 \cdot (56 + 62 \cdot 3) = 108,04 \text{ г Fe}(\text{NO}_3)_3$ или 1080,4 г на десять свечей.



0,1 моль Cl_2 уйдёт на побочную реакцию, следовательно, нужно взять избыток натрия

$$0,2 \cdot 23 = 4,6 \text{ г.}$$



Нитрата железа(II) понадобится $25 / 56 \cdot (56 + 62 \cdot 2) \cdot 10 = 803,57 \text{ г.}$

Разбалловка:

1. Уравнения реакций из п. 1 — по 3 балла (всего 12 баллов).
2. Определение количества натрия и нитрата железа(III) — 2 балла.
3. Уравнение реакции из п. 3 — 3 балла
4. Объяснение п. 4 — 1 балла.
5. Определение массы нитрата железа(II) — 2 балла

Итого: 20 баллов.

10 класс

Задача 1

Ниже представлена одна из принципиальных схем проведения так называемого *GTL* (gas to liquid) синтеза низкооктанового бензина из природного газа:



Из литературы известны стандартные теплоты образования и энтропии некоторых веществ в нормальных условиях (298 К, 1 атм):

Таблица 1.

Вещество в газовой фазе	$\Delta H_{f,298}^\circ$ (кДж/моль)	Обозначение	S_{298}° (Дж/моль·К)	Обозначение
CH ₄	−74,85	$\Delta H_{298}^\circ (1)$	186,27	$S_{298}^\circ (1)$
CO	—	$\Delta H_{298}^\circ (2)$	—	$S_{298}^\circ (2)$
CH ₃ OH	—	$\Delta H_{298}^\circ (3)$	—	$S_{298}^\circ (3)$
C ₆ H ₁₄	−167,19	$\Delta H_{298}^\circ (4)$	388,40	$S_{298}^\circ (4)$
H ₂ O	—	$\Delta H_{298}^\circ (5)$	—	$S_{298}^\circ (5)$
H ₂	—	$\Delta H_{298}^\circ (6)$	130,52	$S_{298}^\circ (6)$

1. Рассчитайте стандартную теплоту и стандартное изменение энтропии всего *GTL* процесса: $\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL})$, $\Delta S_{298}^\circ (\text{GTL})$, используя данные Таблицы 1.

2. Определите, возможно ли самопроизвольное протекание *GTL* процесса при нормальных условиях, и, если процесс невозможен, какое дополнение, по Вашему, могло бы сделать его разрешённым?

Решение:

Домножим реакцию (1) на 6, реакцию (2) на 6, реакцию (3) на 1 и сложим все уравнения реакций. В результате после сокращения получим строго суммарное уравнение (*GTL*):



(*GTL*)

Запишем теперь уравнение для расчёта $\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL})$:

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL}) = 6\Delta H_{298}^\circ (\text{I}) + 6\Delta H_{298}^\circ (\text{II}) + 6\Delta H_{298}^\circ (\text{III}),$$

где $\Delta H_{298}^\circ (i)$ — стандартная теплота *i*-й стадии *GTL* процесса. Выразим теперь $\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL})$ через стандартные теплоты образования веществ (Табл.1), учитывая, что стандартная теплота образования простых веществ в газовом состоянии — H₂ и O₂ — равны 0:

$$\Delta H_{298}^\circ (\text{GTL}) = 6[\Delta H_{298}^\circ (2) - \Delta H_{298}^\circ (1) - \Delta H_{298}^\circ (5)] + 6[\Delta H_{298}^\circ (3) - \Delta H_{298}^\circ (2)] + [\Delta H_{298}^\circ (4) + 6\Delta H_{298}^\circ (5) - 6\Delta H_{298}^\circ (3)]$$

или после сокращений:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -\Delta H_{298}^{\circ}(1) + \Delta H_{298}^{\circ}(4) = 281,91 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -6S_{298}^{\circ}(1) + S_{298}^{\circ}(4) + 5S_{298}^{\circ}(4)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = -6 \cdot 186,27 + 388,40 + 5 \cdot 130,52 = -76,62 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Стандартное изменение свободной энергии Гиббса процесса:

$\Delta G_{298}^{\circ}(\text{GTL}) = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{GTL}) - T\Delta S_{298}^{\circ}(\text{GTL}) > 0$, значит, самопроизвольный процесс по указанной схеме в нормальных условиях невозможен.

Процесс станет возможным, например, при пропуске через реакционную смесь O_2 или кислорода воздуха.

Разбалловка:

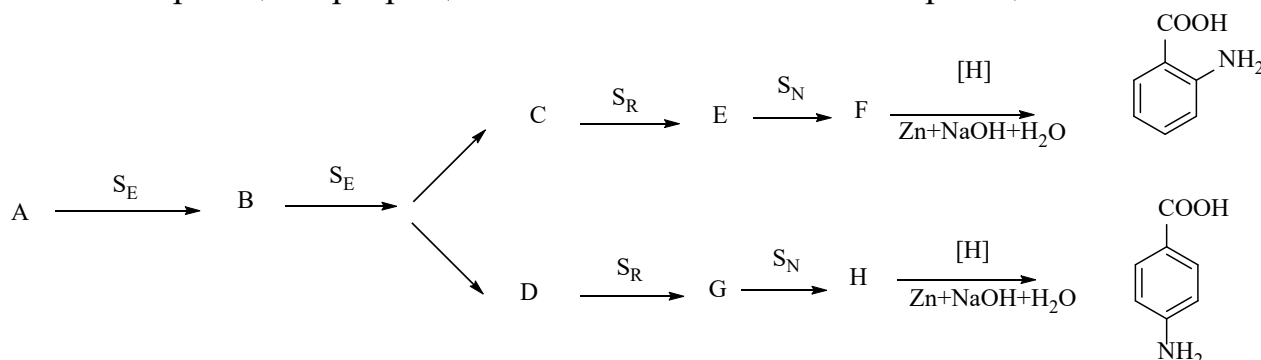
1. Расчёт энтальпии и энтропии — по 5 баллов (всего 10 баллов).

2. Объяснение п. 2 — 10 баллов.

Итого: 20 баллов.

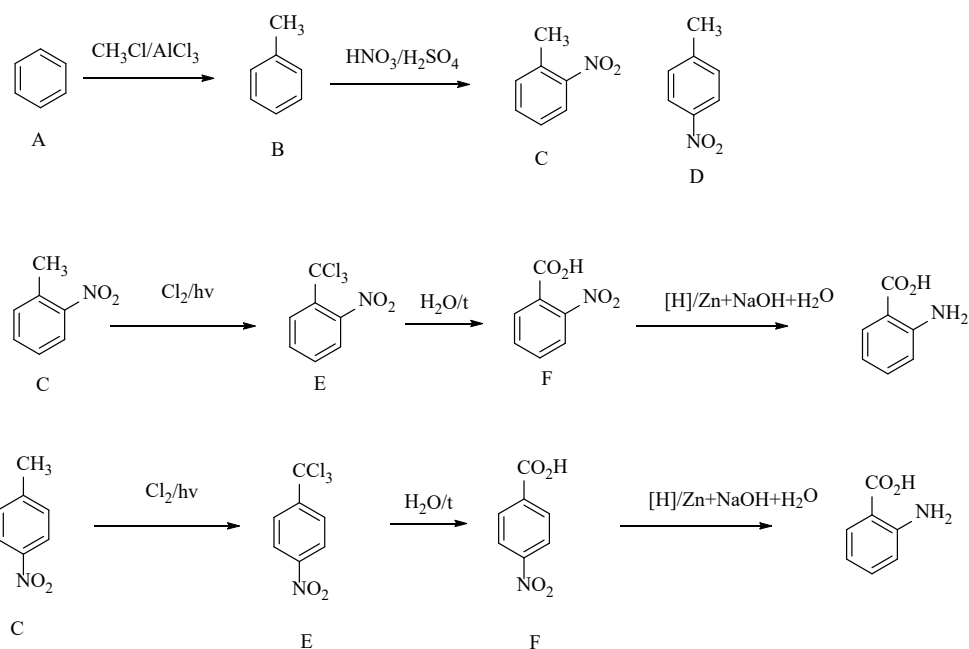
Задача 2

На схеме превращений S_E , S_N , S_R — соответственно, электрофильное, нуклеофильное и радикальное замещение. Расшифруйте вещества **A–H**, напишите реакции превращений и объясните механизмы реакций.



Решение:

Последний этап превращений соответствует восстановлению нитросоединений в амины, следовательно, **F** и **H** это изомерные нитробензойные кислоты, которые реакцией нуклеофильного замещения могли быть получены либо из нитрилов, либо из тригалогенпроизводных. Поскольку вещества **E** и **G** получены реакцией радикального замещения, они не могут быть нитрилами и представляют собой тригалогенпроизводные. В таком случае **C** и **D** являются изомерными нитротолуолами, полученными замещением (нитрованием) толуола. Вероятно, толуол был получен реакцией Фриделя — Крафта с помощью RNaI



Разбалловка:

1. Уравнения реакций — по 2,5 балла (всего 20 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Смесь массой 20 мг, состоящую из нитратов двух металлов **X** и **Y**, прокалили при температуре 90 °С в замкнутом пространстве. Затем газовую смесь барботировали через поглотительный раствор, состоящий из 5 % раствора иодида калия объёмом 20 см³. После пропускания газовой смеси через раствор его окраска стала светло-бурой (взаимодействием с кислородом пренебречь, так как скорость реакции низкая). Для возвращения прозрачности раствора добавили несколько капель раствора вещества **Z** и довели объём раствора до 25 см³ поглотительным раствором. Для анализа отобрали аликвоту 1 см³, довели объём раствора до 20 см³ и добавили 2 см³ реактива Грисса. Через 20 мин раствор приобрёл малиновую окраску, оптическая плотность раствора при длине волны $\lambda = 520$ нм составила $A = 0,489$ отн. ед. Градуировочная зависимость оптической плотности раствора от концентрации выражается уравнением:

$$y = 0,854x + 0,008,$$

где x — концентрация ионов **A**, мг/дм³.

1. Определите формулу ионов **A** и их концентрацию в поглотительном растворе после его барботирования.
2. Запишите уравнение реакции взаимодействия продукта разложения нитратов с поглотительным раствором в ионном виде по методу полуреакций. Почему окраска раствора стала светло-бурой? Определите формулу вещества **Z**.

3. Определите формулы исходных нитратов, запишите уравнения реакций разложения, определите массовые доли нитратов. Металлы **X** и **Y** стоят в одной группе, но имеют разную электронную конфигурацию внешнего слоя. Ионы металла **X** окрашивают пламя в жёлтый цвет, а ионы металла **Y** окрашивают пламя в сине-зелёную окраску.

Решение:

1. Реактив Грисса используют для определения нитрит-ионов. Следовательно, ион **A** — это NO_2^- . По градуировочному графику получаем:

$$C = (0,489 - 0,008) / 0,854 = 0,563 \text{ мг/дм}^3$$

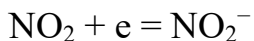
С учётом разбавления в 20 раз получаем $11,26 \text{ мг/дм}^3$

Тогда концентрация нитрит-ионов в исходном поглотительном растворе составила:

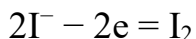
$$11,26 \cdot 25 / 20 = 14,075 \text{ мг/дм}^3$$

2. При разложении нитратов в зависимости от активности металла могут образовываться следующие газообразные продукты: NO_2 и O_2 . В условии задачи сказано, что взаимодействием с кислородом пренебречь, следовательно, нитрат одного из металлов содержит металл правее магния. В результате барботирования смеси продуктов через раствор иодида калия образуется иод и нитрит-ион.

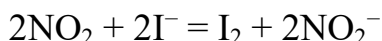
Уравнение восстановления диоксида азота до нитрит-иона:



Уравнение окисления иодид-иона до молекулярного иода:



Общее уравнение выглядит следующим образом:



Окраска поглотительного раствора стала светло-бурой из образования иода. Для нейтрализации его окраски используют раствор тиосульфат-иона, например, тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Следовательно, вещество **Z** — это тиосульфат натрия или калия.

3. Если металлы стоят в одной группе, но имеют разную электронную конфигурацию внешнего слоя, следовательно, они принадлежат разным семействам. Например, s- и d-элементы или s- и p-элементы. Ион металла **X** окрашивает пламя в жёлтый цвет — это характерный признак натрия. Ион металла **Y** окрашивает пламя в сине-зелёный цвет — это характерный признак меди. Составим уравнения разложения нитратов:



Определим число моль диоксида азота. Число моль нитрит-ионов равно числу моль диоксида азота. Тогда:

$$n(\text{NO}_2) = n(\text{NO}_2^-) = 14,075 \cdot 0,02 / (46 \cdot 1000) = 6,12 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$n(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,5n(\text{NO}_2) = 3,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 3,06 \cdot 10^{-6} \cdot 188 = 0,575 \text{ мг}$$

$$w(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,575 \cdot 100 \% / 20 = 2,88 \%$$

$$w(\text{NaNO}_3) = 97,12 \%$$

Разбалловка:

1. Определение иона **A** — 2 балла; определение концентрации — 3 балла.
2. Уравнение реакции — 3 балла; определение **Z** — 2 балла.
3. Уравнения разложения нитратов — по 2 балла (всего 4 балла); определение массовых долей — по 3 балла (всего 6 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 4

В аппарате для дистилляции в колбе-реакторе к некоторому количеству органического вещества **A** добавили избыток водного раствора щёлочи, нагрели до кипения, затем упарили досуха, сконденсировав пары в колбе-приёмнике. Полученное в колбе-реакторе вещество **B** прокалили и получили вещество **C**.

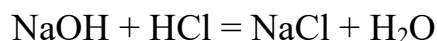
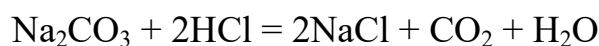
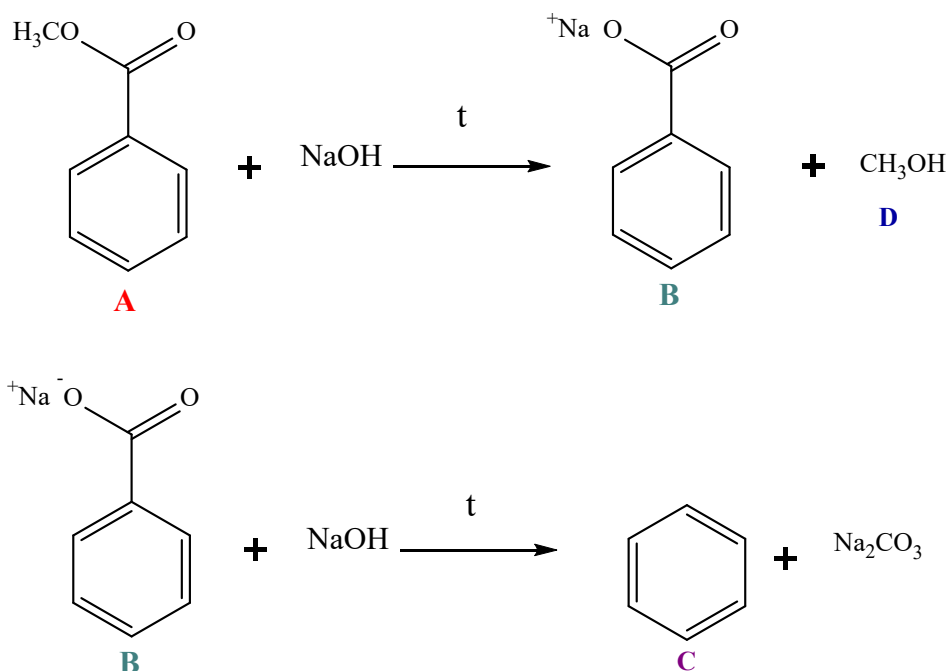
Образовавшиеся парообразные продукты прокаливания тоже сконденсировали. При этом, помимо воды, в колбе-приёмнике образовалось 22 г эквимольной смеси органических веществ **C** и **D**. Твёрдый остаток после прокаливания **E** в колбе-реакторе при обработке избытком соляной кислоты выделяет 4,48 л углекислого газа (н. у.).

1. Какая относительная молекулярная масса углеводорода **C**, если известно, что плотность его паров по гелию 19,5?
2. Расшифруйте вещества **A–E**, приведите уравнения описанных химических реакций при условии, что количество вещества **C** равно количеству вещества **E**.
3. Какой минимальный объём раствора гидроксида калия с плотностью 1,05 г/мл и массовой долей 13 % понадобится для поглощения выделившегося углекислого газа?

Решение:

А) $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = D(\text{He}) \cdot M(\text{He}) = 19,5 \cdot 4 = 78$ (бензол).

Б)



$$n(\text{CO}_2) = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль.}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,2 \text{ моль. } m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,2 \text{ моль} \cdot 78 \text{ г/моль} = 15,6 \text{ г.}$$

$$m(\text{вещества D}) = 22 \text{ г} - 15,6 \text{ г} = 6,4 \text{ г.}$$

$$n(\text{D}) = 0,2 \text{ моль (т. к. смесь эквимольная по условию).}$$

$$M(\text{D}) = 6,4 / 0,2 = 32 \text{ г/моль — метанол.}$$

A — метиловый эфир бензойной кислоты



$$n(\text{CO}_2) = V / V_m = 4,48 / 22,4 = 0,2 \text{ моль.}$$

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 11,2 \text{ г (чистой щёлочи).}$$

$$m(\text{р-ра KOH}) = m / w = 11,2 / 0,13 = 86,154 \text{ г.}$$

$$V(\text{р-ра KOH}) = m / \rho = 86,154 / 1,05 = 82,05 \text{ мл}$$

Разбалловка:

1. Определение молекулярной массы **C** — 5 баллов.

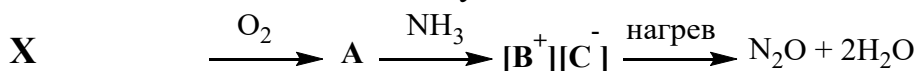
2. Расшифровка веществ **A–E** — по 1 баллу (всего 5 баллов); уравнения реакций — по 1 баллу (всего 4 балла).

3. Расчёт объёма раствора — 6 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 5

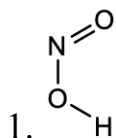
Закись азота, N_2O , используется в качестве пропеллента во взбитых сливках (для повышения давления в банке), как топливная добавка для улучшения сгорания в автомобильных двигателях и как общий анестетик в медицине. При вдыхании закись азота может вызвать истерическую эйфорию, откуда и родилось тривиальное название этого оксида, а именно «веселящий газ». Однако существуют серьёзные риски для здоровья, связанные с использованием закиси азота. Закись азота может быть образована из кислоты **X**, которая используется в производстве красителей. **X** можно преобразовать в закись азота двумя различными способами. Первый способ показан ниже. Сначала **X** реагирует с O_2 , образуя вещество **A**. Затем **A** реагирует с аммиаком, образуя соль B^+C^- , которая впоследствии термически разлагается на закись азота и воду.



Элементный анализ показывает, что **A** содержит 1,60 % водорода и 22,23 % азота по массе.

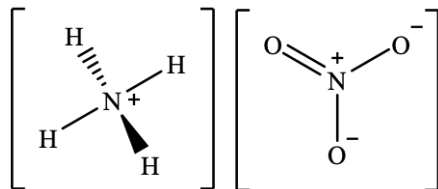
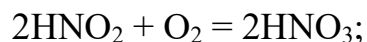
1. Нарисуйте структурную формулу кислоты **X**.
2. Определите формулу **A**. Ответ подтвердите расчётом.
3. Определите ионы **B** и **C**. Укажите механизм образования связи в ионе **B**, изобразите графически. Напишите уравнения реакций из цепочки превращений.
4. При термическом разложении **X** образуются вещества **D**, **E** и вода. **E** представляет собой коричневато-красный газ, в отличие от бесцветного газа **D**. **D** и **E** могут реагировать друг с другом, образуя соль **F** в сильнощелочной среде. **D** и **E** так же могут реагировать на холоде, но в этом случае образуется продукт **G**.
5. Определите формулы веществ **D–G**.

Решение:



2. Для определения формулы **A** лучше использовать более тяжёлый элемент азот,

$14 / 0,2223 = 63$ на один азот, это азотная кислота HNO_3 , для водорода $1 / 0,016 = 62,5$, но если брать молярные массы точнее, то $1,008 / 0,016 = 63$. Отсюда понятно, что **X** — азотистая кислота.



донорно-акцепторный и обменный механизм.



X — HNO_2 , **A** — HNO_3 , **B** — NH_4^+ , **C** — NO_3^- , **D** — NO , **E** — NO_2 , **F** — NaNO_2 , **G** — N_2O_3 .

Разбалловка:

1. Структурная формула — 1 балл.

2. Определение формулы **A** — 2 балла; расчёт — 2 балла.

3. Определение формул **B** и **C** — по 1 баллу (всего 2 балла); определение механизма — 1 балл; графическое изображение — 1 балл; уравнения реакций — по 1 баллу (3 балла).

4. Определение **D–G** — по 2 балла (8 баллов).

Итого: 20 баллов.

11 класс

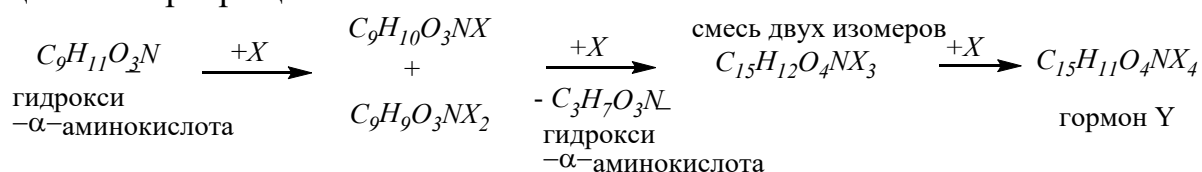
Задача 1

Известный химик изучал в своей домашней лаборатории химические свойства золы бурых морских водорослей, которую использовали для получения селитры, необходимой, в свою очередь, для изготовления пороха. Во время очередного научного эксперимента любимый кот прыгнул с плеча хозяина, да так неудачно, что хвостом задел полку с колбами, полными реактивов. Через мгновение появился сиреневый дым, поднимающийся над лужицей пролившихся реактивов, а также выделился бесцветный газ с резким запахом. Химик тут же решил воспроизвести случайную реакцию, которая произошла при смешении серной кислоты и раствора щёлока (водная суспензия золы бурых морских водорослей, содержащая различные соли), полученного из водорослей. Таким образом, случайно было открыт новый химический элемент **X**. Результатами случайного опыта химик поделился с коллегами, которые продолжили изучение свойств случайно полученного элемента **X**. Довольно скоро выяснилось, что спиртовые и водные растворы вещества **X** имеют уникальные антисептические и противовоспалительные свойства. Их стали использовать для обеззараживания поверхностей при различных хирургических операциях. Причём только один этот шаг позволил сократить смертность пациентов почти на 20 %. Спустя более чем 100 лет другой известный химик выделил гормон **Y** из эндокринных желёз млекопитающих, содержащий атомы, которые также входят в состав вещества **X**. Основной функцией открытого гормона является активация процессов обмена веществ. Водную суспензию золы бурых морских водорослей подвергли качественному анализу с целью определения некоторых катионов и анионов. Суспензию центрифугировали и для анализа отобрали супернатант. После действия групповых реагентов и устранения мешающих влияний получили следующие результаты:

- а) при действии реактива Несслера в щелочной среде получили красно-бурый осадок, а до этого — газ с резким запахом при действии щелочи;
- б) при действии антипирина в кислой среде получили ярко-красное окрашивание;
- в) при действии цинкуранилацетата в среде уксусной кислоты образуются жёлтые октаэдрические кристаллы, видные под микроскопом;
- г) реакция с гидротартратом натрия в присутствии ацетата натрия даёт белые кристаллы;
- д) при действии родизоната бария происходит обесцвечивание раствора и выпадение белого осадка;

е) реакция с 8-оксихинолином в присутствии раствора аммиака даёт жёлто-зелёный кристаллический осадок.

1. Определите, какие ионы обнаружили в лаборатории по описанию результатов анализа.
2. Напишите уравнение химической реакции получения вещества **X** из золы бурых морских водорослей при смешении концентрированной серной кислоты и раствора щёлока.
3. Напишите схему качественной реакции для обнаружения вещества **X**. Объясните происходящий визуальный эффект химической реакции.
4. В организме человека с участием ферментов и вещества **X** синтезируется гормон **Y** в несколько стадий. Напишите структурные формулы, приведённые в цепочке превращений:



Решение:

1. Качественный анализ:

А) Реактив Нesslera — это селективный реагент для определения иона аммония. Также обработка солей аммония раствором щёлочи приводит к выделению газа с резким запахом, что является качественной пробой на данный ион. NH_4^+

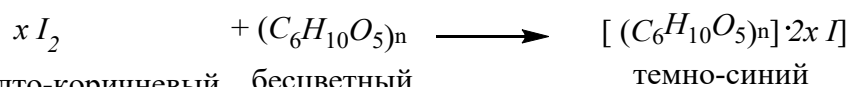
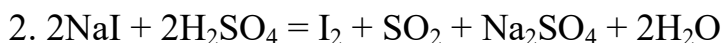
Б) Действие антипирина в кислой среде с образованием ярко-красного окрашивания — это селективная реакция на нитрат-ионы с образованием нитроантипирина. NO_3^-

В) Цинкуранилацетат в присутствии уксусной кислоты — это селективный реагент для определения ионов натрия. Na^+

Г) Реакция с гидротартратом натрия в присутствии ацетата натрия это реагент для обнаружения ионов калия. K^+

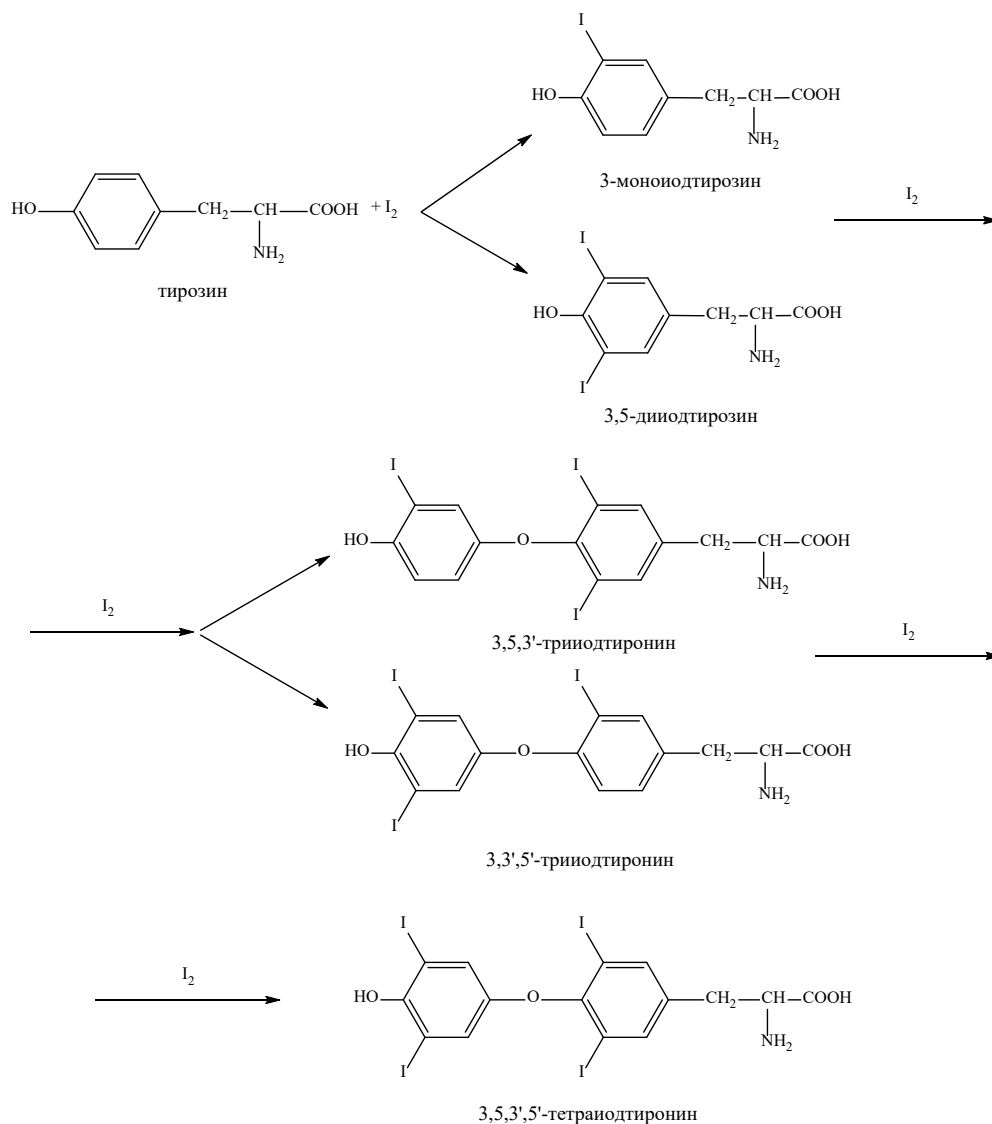
Д) Реакция с родизонатом бария — это реакция для обнаружения сульфат ионов. SO_4^{2-}

Е) Реакция с 8-оксихинолином с образованием жёлто-зелёного осадка — это реакция для обнаружения ионов магния. Mg^{2+}



Образующееся соединение является клатратом (соединением включения). Молекулы иода, попадая в канал спирали макромолекулы крахмала, испытывают значительное влияние многочисленных ОН-групп. В результате

4.



Разбалловка:

1. Определение ионов из п. А–Е — по 1 баллу (всего 6 баллов).
2. Уравнение реакции из п. 2 — 3 балла.
3. Схема реакции из п. 3 — 3 балла; объяснение — 2 балла.
4. Написание структурных формул — по 1 баллу (всего 6 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 2

Буферные системы являются одним из важных компонентов, которые выполняют функцию сохранения постоянства рН системы не только в живых организмах, но и в аналитической химии. К таким системам относятся гидрокарбонатная $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$, гидрофосфатная система $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$.

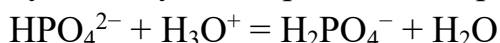
Они поддерживают постоянным рН таких систем, как плазма, слюна, почечная ткань и других. Механизм действия буферных растворов основан на том, что отдельные компоненты буферного раствора связывают ионы гидроксония или гидроксид-анионы, вводимые в раствор извне.

Рассмотрим гидрофосфатную систему $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, которая присутствует в почках. Константы диссоциаций ортофосфорной кислоты: $K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_{a3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

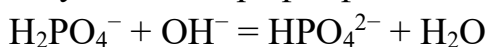
1. Напишите реакции, которые происходят при добавлении кислоты или щёлочи к данной буферной системе.
2. Определите соотношение мольных долей обеих ионных форм при рН 6,3; 7,2 и 8,0.
3. Определите, при каком из двух рН (3,6 или 10,0) мольная доля H_2PO_4^- наибольшая?
4. Определите, сколько необходимо взять $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, чтобы приготовить 0,1 моль/л буферный раствор с рН 6,5 объёмом 500 мл.
5. Используя свойства буферных растворов, определите, какой из следующих буферных растворов будет иметь большую устойчивость (по буферной ёмкости) к действию кислоты, а какой — к действию щёлочи, и обоснуйте свой ответ. Буферные растворы: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ с рН = 6,5 и с рН = 7,9?

Решение:

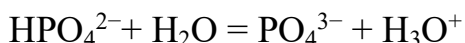
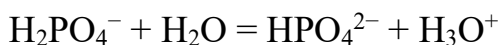
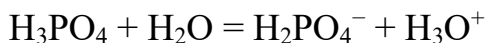
1. Для выполнения функции буферной системы сохранять рН та или иная ионные формы фосфорной кислоты будут реагировать с кислотой или щёлочью. Например, при добавлении к системе кислоты гидрофосфат-ион будет вступать в реакцию с протоном водорода для сохранения рН:



А если к системе добавить щёлочь (источник гидроксид-ионов), то в реакцию вступит дигидрофосфат-ион:



2. Рассмотрим ионные равновесия, происходящие в растворе фосфорной кислоты в зависимости от рН:



$$K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_1[H_3PO_4]}{[H_3O^+]}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_1K_2[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_1K_2K_3[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3}$$

$$C_0(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + \frac{K_1[H_3PO_4]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3[H_3PO_4]}{[H_3O^+]^3}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_3PO_4]}{C_0(H_3PO_4)} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H_3O^+]^3}}$$

$$\alpha(H_2PO_4^-) = \frac{[H_2PO_4^-]}{C_0(H_3PO_4)} = \frac{K_1}{[H_3O^+]} \alpha_0$$

$$\alpha(HPO_4^{2-}) = \frac{[HPO_4^{2-}]}{C_0(H_3PO_4)} = \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2} \alpha_0$$

$$pH = -\lg(H^+)$$

pH раствора	Концентрация H^+ , моль/л	α_0	$\alpha(H_2PO_4^-)$	$\alpha(HPO_4^{2-})$
6,3	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	0,9	0,1
7,2	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,5
8,0	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,14	0,86

Также можно использовать уравнение Хендерсона — Хассельбаха и для второго пункта:

$6,3 = 7,2 - \lg(x / (1 - x))$; $x = 0,89$, где x — мольная доля дигидрофосфата.

3. Не прибегая к расчётам мольной доли каждой ионной формы, можно сказать, что мольная доля $H_2PO_4^-$ наибольшая при pH 3,6, так как дигидрофосфат-ион проявляет кислотные свойства, которые выражены при $pH < 7$. Следовательно, ответ 3,6

4. Для приготовления буферного раствора необходимо определить соотношение $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, используя уравнение Хендерсона — Хассельбаха:

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg(C(\text{H}_2\text{PO}_4^-) / C(\text{HPO}_4^{2-}))$$

Равновесие между дигидрофосфат- и гидрофосфат-ионом соответствует второй ступени диссоциации ортофосфорной кислоты.

$$6,5 = 7,2 - \lg(0,5x / 0,5y)$$

$$x + y = 0,1$$

$$x = 0,1 - y$$

$$7,2 - 6,5 = \lg((0,1 - y) / y)$$

$$y = 0,0166 \text{ моль}$$

$$x = 0,0834 \text{ моль}$$

Тогда массы для безводных солей равны:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 0,0834 \cdot 120 = 10,008 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0,0166 \cdot 142 = 2,3572 \text{ г}$$

Массы соответствующих кристаллогидратов:

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 156 \cdot 10,008 / 120 = 13,01 \text{ г}$$

$$m(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = 358 \cdot 2,3572 / 142 = 5,9428 \text{ г}$$

5. Буферные растворы являются более устойчивыми к действию кислоты, если pH буферного раствора больше pK и наоборот буферные растворы более устойчивы к действию щелочи, если pH буферного раствора меньше pK. Это также можно объяснить по соотношению кислотной и основной формы буферобразующих ионов. Если больше кислотной формы, то устойчивость к действию щелочи явно больше и наоборот.

pK для буферной системы $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ составляет 7,2. Следовательно, первый буфер с pH = 6,5 будет более устойчив к действию щелочи, а второй буфер с pH = 7,9 более устойчив к действию кислоты.

Разбалловка:

1. Уравнения реакций из п.1 — по 2 балла (всего 4 балла).
2. Расчёт мольных долей из п. 2 — по 3 балла (всего 9 баллов).
3. Расчёт из п. 3 — 2 балла.
4. Расчёт из п. 4 — 3 балла.
5. Расчёт буферной ёмкости — 2 балла.

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Полимолочная кислота или полилактид (иногда называется полимером молочной кислоты, ПМК), является универсальным коммерчески доступным биоразлагаемым термопластичным материалом, получаемым из возобновляемых источников, например, из кукурузного крахмала. Её применяют для производства шовного материала, используемого при хирургических операциях, ортопедических фиксирующих устройств и т. п. В настоящее время эффект от введения препаратов на основе полимолочной кислоты с успехом используется в том числе в косметологии и эстетической медицине.



1. Кукурузу можно заменить другими источниками крахмала: назовите два.
2. Как называется коллоидный раствор крахмала?
3. Вещество **А** является продуктом гидролиза крахмала. Укажите формулу вещества **А**. При сгорании 36 г вещества **А** образовалось 52,8 г оксида углерода и 21,6 г воды. Относительная плотность по водороду равна 90. Выведите молекулярную формулу углеводорода. К какому классу органических веществ оно принадлежит?
4. **А** может подвергаться распаду по анаэробному (бескислородному) пути, приводящему к образованию вещества **В**, которое содержит 40 % углерода и 53,33 % кислорода. Определите вещество **В**.
5. В свою очередь **В** может образовать циклический лактид **С** (в кислой среде). Приведите формулу вещества **С**. Предположите, каким может быть продукт поликонденсации вещества **С**.

Решение:

1. Рис, пшеница.
2. Клейстер.
3. **А** — глюкоза; класс углеводов. Найдём массу С, Н, О, входящих в состав органического соединения. Для этого составим пропорцию:
(1 моль) 44 г CO_2 содержит 12 г С
52,8 г CO_2 содержит x г С
 $x = 52,8 \cdot 12 / 44 = 14,4$
18 г H_2O содержит 2 г Н
21,6 г H_2O содержит x г Н
 $x = 21,6 \cdot 2 / 18 = 2,4$
 $m(\text{O}) = 36 \text{ г} - (2,4 \text{ г} + 14,4 \text{ г}) = 19,2 \text{ г}$
находим молярные отношения:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 14,4 \text{ г} / (12 \text{ г/моль}) : 2,4 \text{ г} / (1 \text{ г/моль}) : 9,2 \text{ г} / (16 \text{ г/моль}) = 1,2:2,4:1,2=1:2:1 (x:y:z)$$

составляем уравнение

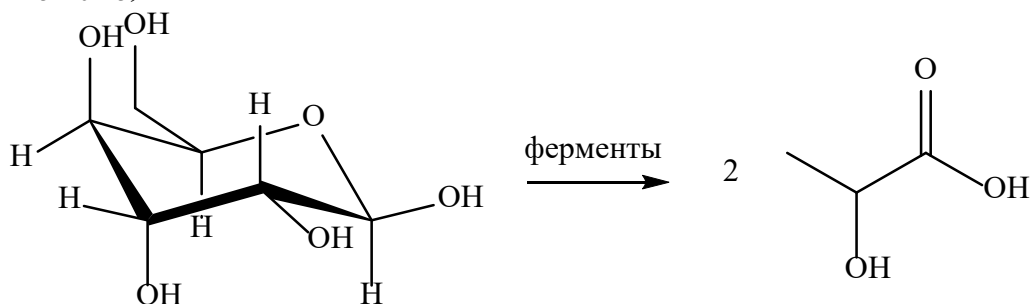
$$12x + 2x + 16x = 180$$

$$30x = 180$$

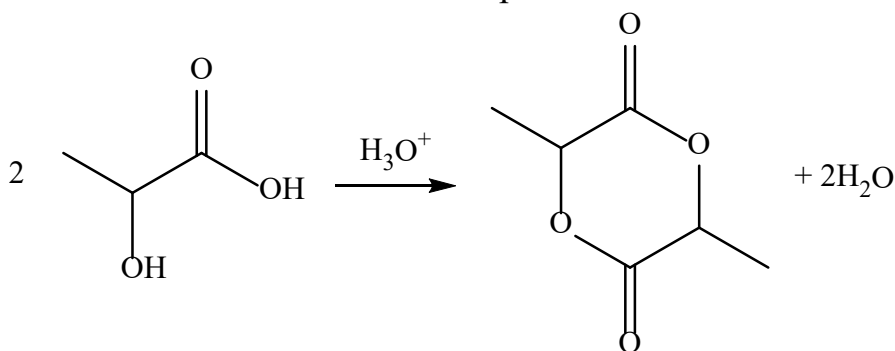
$$x = 6$$



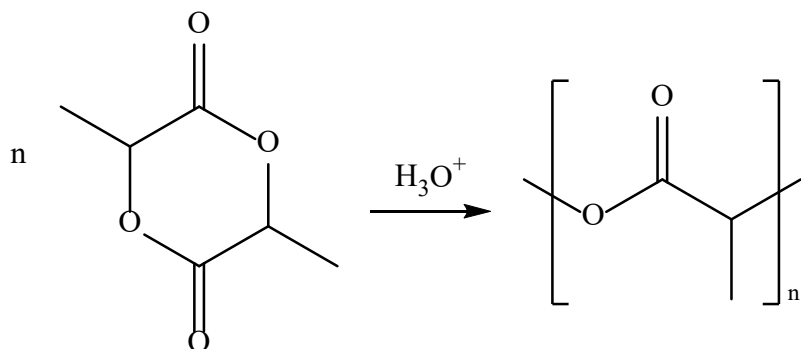
4. **В** — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, молочная кислота.



5. Образование циклического лактида **С** происходит по схеме:



Продукт поликонденсации вещества **С**:



Разбалловка:

1. Указание веществ из п. 1 — по 0,5 балла (всего 1 балл).
 2. Решение п. 2 — 1 балл.
 3. Указание веществ **А–С** — по 1 баллу (всего 3 балла), расчёт из п. 3 — 12 баллов.
 4. Написание уравнения из п. 4 — 1 балл.
 5. Написание уравнений из п. 5 — по 1 баллу (всего 2 балла).
- Итого: 20 баллов.

Задача 4

Вещество **Г** в растворе проявляет высокую активность в отношении бактерий, вирусов, грибов и простейших, поэтому широко применяется в медицинских учреждениях. Исторически, получение вещества **Г** и ему подобных связано с пригородом Парижа **Ж** и одним французом **Л**.

В пригороде Парижа **Ж** во второй половине 18 века было построено предприятие, которое производило аналог вещества **Г**, используя пропускание недавно открытого **К**. Шееле простого газообразного вещества **Ш** через раствор поташа (реакция 1). Эта смесь стала очень популярной в качестве отбеливающего вещества. Однако, через 30 лет французский фармацевт **Л** заменил поташ на раствор более дешевого вещества **К** ($w(\text{O}) = 40\%$) (реакция 2), получив раствор вещества **Г**, который широко использовался для отбеливания и дезинфекции. Особо стоит отметить использование **Г** в водоочистке, ведь благодаря ему особенно в развивающихся странах удалось добиться остановки распространения таких заболеваний, как холера, брюшной тиф, дизентерия и другие.

1. Определите вещества **Г**, **Ш**, **К**. Напишите уравнения реакций 1 и 2. Расшифруйте значения **Ж** и **Л**.

Вещество **Г** в растворе диссоциирует на ионы, которые, подвергаясь гидролизу, образуют кислоту **Х** с $\text{pK}_a = 7,54$.

2. Найдите pH 2,5 % раствора **Г** с плотностью 1016 г/л.

По ГОСТу массовую концентрацию активного **Ш** в г/л вычисляют с помощью титрования. 10 мл водного раствора **Г** переносят пипеткой в мерную колбу на 250 мл, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают. 10 мл полученного разбавленного раствора переносят пипеткой в коническую колбу, прибавляют 10 мл 10 % раствора иодистого калия, перемешивают, прибавляют 20 мл 20 % раствора серной кислоты, вновь перемешивают, закрывают колбу пробкой и помещают в темное место. Через 5 минут титруют выделившийся иод раствором серноватисто-кислого натрия (концентрация 0,1 М) до светло-желтой окраски раствора, затем добавляют 2–3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

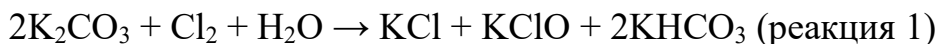
3. Проведя титрование по ГОСТу одного промышленно выпускаемого вещества, в лаборатории пошло на титрование в среднем 19,1 мл серноватисто-кислого натрия. Определите массовую концентрацию активного **Ш**, если её можно найти по формуле

$$X = c(\text{Г}) \cdot M_r(\text{Ш})$$

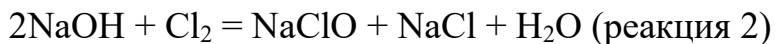
Решение:

1. В тексте достаточно много подсказок, включая сами буквы. Из описания можно сделать вывод, что **Г** — сильный окислитель (используется для

отбеливания и дезинфекции). Начнём с реакции 1: поташ K_2CO_3 реагирует с простым газообразным веществом, открытым во второй половине XVIII века, это может быть водород, азот, кислород, хлор (благородные газы и фтор открыты сильно позднее). Из этих газов реагировать с поташом будет только хлор. Значит, **Ш** — хлор (по фамилии Шееле, чтобы сильно не подсказывать буквой **Х**). Можно было дойти до хлора и просто по знанию открытия хлора К. Шееле.



Из полученных веществ сильный окислитель — это гипохлорит калия, а **Г** — его аналог, видимо, гипохлорит. Можно рассчитать вещество **К**: $16 / 0,4 - 16 = 24$ г/моль на 1 кислород. Это может быть MgO , $NaOH$, TiO_2 , но оксиды магния и титана не растворы, лучше всего подходит гидроксид натрия. **К** — $NaOH$ (Каустик).



Таким образом, **Г** — $NaClO$ (Гипохлорит натрия).

Ж — Жавель (жавелевая вода)

Л — Лабаррак (лабарракова вода)

2. Найдём концентрацию гипохлорита натрия, например, 1 л раствора, будет иметь массу 1016 г, тогда масса $NaClO = 25,4$ г, $n(NaClO) = 0,341$ моль, значит, и молярная концентрация 0,341 М.



$$K_r = [HClO] \cdot [OH^-] / [ClO^-]$$



$$K_a = [H^+] \cdot [ClO^-] / [HClO] = K_w \cdot [ClO^-] / ([HClO] \cdot [OH^-]) = K_w / K_r$$

$$K_r = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-7,54} = 10^{-6,46}$$

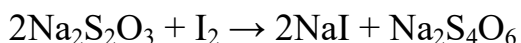
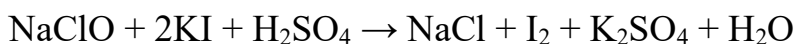
Пусть в 1 л раствора отреагировало x моль ClO^- , тогда в результате гидролиза получилось x моль $HClO$ и OH^- .

$$x \cdot x / (0,341 - x) = 10^{-6,46}$$

$$x = 3,4 \cdot 10^{-4}$$

$$pOH = -\lg(3,4 \cdot 10^{-4}) = 3,47; pH = 14 - pOH = 10,53$$

3. По логике иодометрического титрования взят избыток иодида калия, чтобы оттитровать иод, окисленный гипохлоритом.



Из уравнений видно, что на 1 моль гипохлорита необходимо 2 моль тиосульфата.

$$n(NaClO) = 0,5n(Na_2S_2O_3) = 0,5 \cdot 19,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 9,55 \cdot 10^{-4}$$

$$c(NaClO \text{ разб.}) = 9,55 \cdot 10^{-4} / 0,01 = 0,0955 \text{ М}$$

Раствор первоначально разбавили в 25 раз, поэтому:

$$c(\text{NaClO конц.}) = 0,0955 \cdot 25 = 2,39 \text{ М}$$

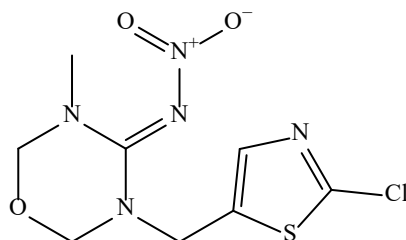
$$X = 2,39 \cdot 71 = 169,7 \text{ г/л.}$$

Разбалловка:

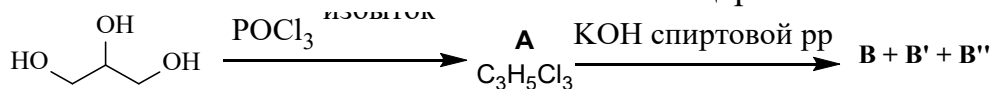
1. Г, Ш, К по 1 баллу, каждое уравнение по 1 баллу. Л и Ж по 1 баллу. $7 \cdot 1 = 7$
 2. Расчёт молярной концентрации NaClO — 1 балл, расчёт pH 4 балла. $1 + 4 = 5$
 3. Уравнения иодометрии по 1 баллу, расчёт концентрации NaClO — 4 балла, концентрации активного хлора — 2 балла. $1 \cdot 2 + 4 + 2 = 8$
- Итого: 20 баллов.

Задача 5

Тиаметоксам — инсектицид системного и контактно-кишечного действия с трансламинарной активностью, подавляет колюще-сосущих и грызущих насекомых-сельскохозяйственных вредителей, однако от использования тиаметоксама есть ряд негативных эффектов. Один из них — высокая токсичность для пчёл. Гибель пчёл возникает во время сбора пыльцы, поэтому чтобы минимизировать риск отравления, обработка полей должна происходить в вечернее время, после захода солнца.

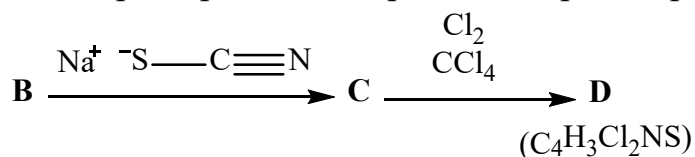


Для синтеза тиаметоксама можно использовать глицерин. Схема синтеза:



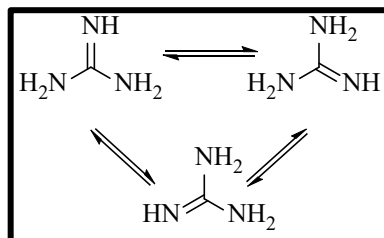
При превращении А в В также могут образовываться два других побочных продукта (В' и В''). В, В' и В'' являются изомерами, причём В' и В'' являются геометрическими изомерами. В'' образуется гораздо меньше, чем В'.

В реагирует с тиоцианатом натрия (NaSCN) с образованием С, который может быть преобразован в D при обработке хлором и четырёххлористым углеродом.

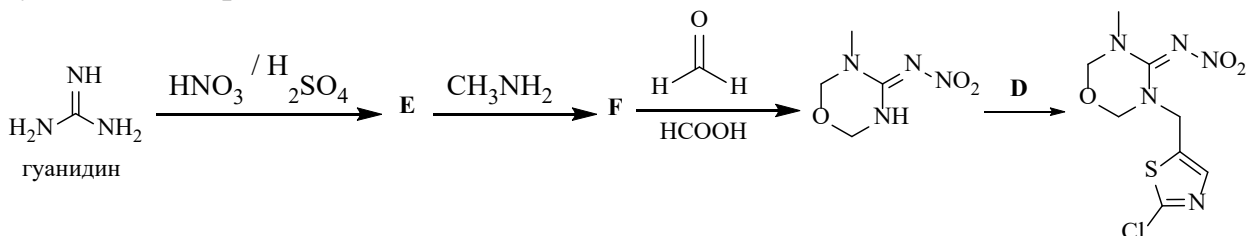


Оставшаяся часть синтеза начинается с гуанидина. Гуанидин существует как один из трёх эквивалентных таутомеров, которые все находятся в динамическом равновесии друг с другом. Таутомеры — это изомеры, которые отличаются только положением атомов водорода и двойными связями.

Таутомерные формы гуанидина:

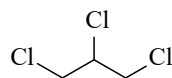


Соединение **D** представляет собой пятичленный гетероцикл с формулой $C_4H_3Cl_2NS$, который в свою очередь реагирует с молекулой, полученной из гуанидина в три стадии по схеме:



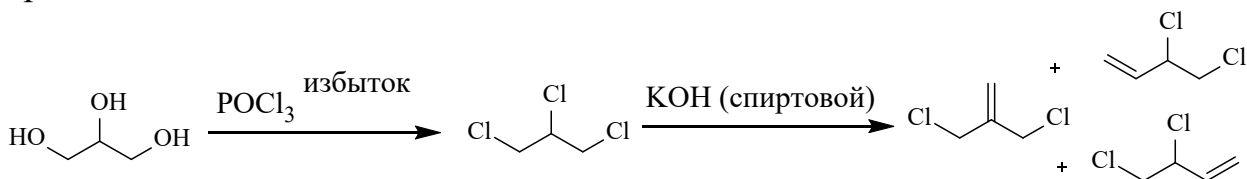
Предположите какие формулы имеют соединения **A**, **B**, **B'**, **B''**, **C–F**, а также таутомерные формы полученного тиаметоксама.

Решение:

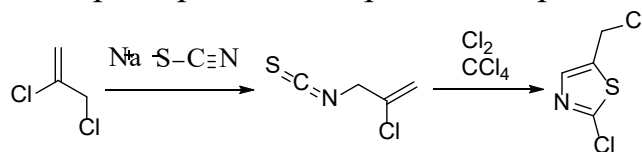


Молекула, соответствующая букве **A**:

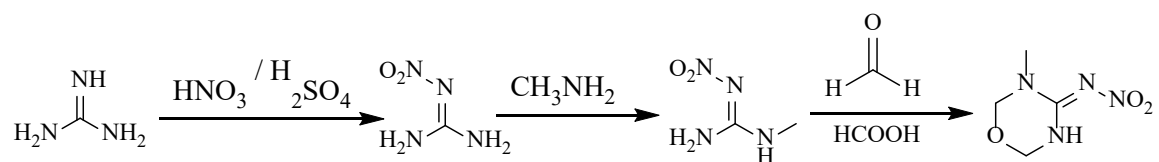
В избытке спиртового раствора щелочи образуется молекула **B** и её производные:



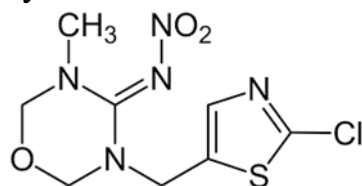
B реагирует с тиоцианатом натрия ($NaSCN$) с образованием **C**, который может быть преобразован в **D** при обработке хлором и четырёххлористым углеродом.



Получение **E** и **F**:



Последняя стадия — это получение конечного тиаметоксама с формулой:



Разбалловка:

1. Указание формул соединений **A**, **B**, **B'**, **B''**, **C–F** — по 2 балла (всего 16 баллов).

2. Указание таутомерных форм тиаметоксама — 4 балла.

Итого: 20 баллов.

ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

8 класс

Задача 1

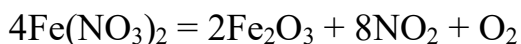
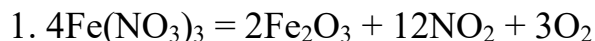
Соли железа — важный источник этого микроэлемента. При прокаливании смеси двух нитратов железа массой 25 г в инертной атмосфере, получили индивидуальное твёрдое вещество и смесь газов общим объёмом 7,50 л при н. у. Полученную бурую газовую смесь охладили до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате часть газа превратилась в белые кристаллы, при нагревании которых до $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется газообразное вещество. Этот газ пропустили через нашатырный спирт.

Задания:

1. Напишите уравнения описанных реакций.
2. Найдите массу твёрдого остатка после прокаливания.
3. Определите массу твёрдого остатка если такую же навеску смеси прокалывать а) в атмосфере кислорода; б) в атмосфере водорода.
4. Определите массовые доли солей в первоначальной смеси.
5. Напишите уравнения реакций, проведённых со смесью газов.

Образованием смешанных и нестехиометрических оксидов железа пренебречь.

Решение:



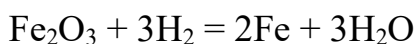
2. Пусть было x моль нитрата железа(III) и y моль нитрата железа(II). Составим систему уравнений по суммарной массе смеси и объёму выделившейся смеси газов.

$$\begin{cases} 242x + 180y = 25 \\ 3x + 0,75x + 2y + 0,25y = \frac{7,50}{22,4} \end{cases}$$

Решая систему, получаем $x = 0,0308$, $y = 0,0975$.

Масса твёрдого остатка $0,5x \cdot 160 + 0,5y \cdot 160 = 80 \cdot 0,0308 + 80 \cdot 0,0975 = 10,26$ г.

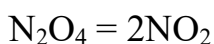
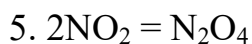
3. В атмосфере кислорода получится такой же остаток оксида железа 3, поэтому масса будет 10,26 г. Если прокалывать в токе водорода, то оксид железа 3 восстановится до железа

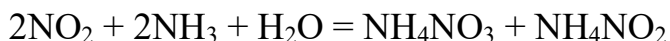


Масса полученного железа $(0,0308 + 0,0975) \cdot 56 = 7,18$ г.

4. $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,0308 \cdot 242 = 7,45$ г, $m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 0,0975 \cdot 180 = 17,55$ г.

$w(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 7,45 / 25 \Rightarrow 29,8\%$, $w(\text{Fe}(\text{NO}_3)_2) = 17,55 / 25 \Rightarrow 70,2\%$.





Разбалловка:

1. Написание уравнений реакций — по 2 балла (всего 4 балла).
2. Расчёт массовых долей нитратов — по 3 баллов (всего 6 балла).
3. Расчёт массы остатка — 5 баллов.
4. Расчёт массы остатка при прокаливании в кислороде и водороде — по 2 балла (всего 4 балла)
6. Уравнения реакций — по 2 балла (всего 6 баллов).

Задача 2

Гипотермический пакет «Снежок» используют для наложения охлаждающего компресса при травмах, ушибах и переломах. Принцип его работы основан на эндотермичности реакции растворения соли **А** в воде. Соль **А** можно получить пропуская газ **В** с массовой долей водорода 17,65 % через раствор кислоты **С**, в которой кроме элементов, входящих в **В** есть ещё кислород с массовой долей 76,2 %.

Задания:

1. Определите зашифрованные вещества **А–С**, напишите название соли **А** и уравнение реакции её получения. Предложите ещё одну реакцию, в которой образуется данная соль.
2. Почему раствор соли **А** нужно упаривать аккуратно? Проиллюстрируйте уравнением химической реакции.
Через 196,9 г 15% раствора кислоты **С** пропустили газ **В** объёмом 11,2 л (н. у.). Полученный раствор аккуратно упарили, в результате получили соль **А** с выходом 80 %. Соль поместили в одно отделение гипотермического пакета. В другое отделение налили 25 мл воды. После соединения пространств соль **А** растворяется в воде, понижая температуру раствора. Теплота растворения соли **А** составляет –25,7 кДж/моль. Удельная теплоёмкость воды равна 4,18 Дж/г. Температура окружающей среды во время применения была 25 °С.
3. Оцените температуру раствора после растворения всех соли. Какими допущениями при этом вы пользовались?
4. Какое ещё применение находит соль **А**?
5. Приведите примеры ещё двух соединений, имеющих такой же качественный состав, что и **А**.

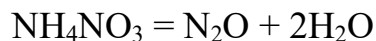
Решение:

1. По массовым долям устанавливаем аммиак и азотную кислоту.
 $1 / 0,1765 - 1 = 4,67 \text{ г/моль}$, для 3 водородов 14, это азот. NH_3 .
 $16 / 0,762 - 16 = 5 \text{ г/моль}$. Для 3-х кислородов 15, это водород и азот. HNO_3

$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$, соль — это нитрат аммония. **A** – NH_4NO_3 , **B** – NH_3 , **C** – HNO_3 .

Любая обменная реакция, например, $2\text{NH}_3 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$

2. Нитрат аммония термически неустойчив и разлагается при нагревании:



$$n(\text{NH}_3) = 11,2/22,4 = 0,5 \text{ моль}$$

$$n(\text{HNO}_3) = 196,9 \cdot 0,15/63 = 0,469 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количества азотной кислоты и аммиака. Аммиак в избытке, с учётом выхода получается 30 г соли ($0,469 \cdot 80 \cdot 0,8 = 30$)

Общая масса раствора $30 + 25 = 55$ г.

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 30 / 80 = 0,375 \text{ моль}$$

$$Q = -25,7 \cdot 0,375 = -9,638 \text{ кДж} = -9638 \text{ Дж (количество энергии, поглощаемой солью)}$$

$$Q = cm\Delta T$$

$$\Delta T = Q / (cm) = -9638 / (4,18 \cdot 55) = -42 \text{ }^\circ\text{C}.$$

На самом деле температура падает примерно на $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ из-за потерь энергии на охлаждение, не моментальность выделения энергии и т. д. Также теплоёмкость раствора не равна теплоёмкости воды

4. Удобрения, взрывчатые вещества.

5. HN_3 , N_2H_4 .

Разбалловка:

1. Вещества **A–C** — по 1 баллу (всего 3 балла).

2. Указание названия соли — 1 балл.

3. Уравнение получения нитрата аммония — по 2 балла (всего 4 балла).

4. Уравнение разложения нитрата аммония — 2 балла (за указание на разложение без уравнения — 1 балл).

5. Расчёт массы нитрата аммония в «Снежке» — 4 балла.

6. Расчёт теплового эффекта реакции растворения — 4 балла.

7. Расчёт изменения температуры — 2 балла.

8. Допущения — 1 балл.

9. Применения нитрата аммония — 2 балла.

10. Примеры бинарных соединений азота и водорода — 2 балла.

Задача 3

Вещество **X** находит широкое применение в химической технологии для получения металла **Y** путём электролиза в расплаве, для получения бескислородной кислоты **Z**, которую не хранят в стеклянной посуде, и в производстве многих веществ и смесей. Помимо трёхвалентного металла **Y** в

соединении **X** есть ещё один металл, соли которого окрашивают пламя в тот же цвет, что и цвет водного раствора хромат-иона. Массовая доля металла **Y** в соединении **X** составляет 12,86 %, а неметалла 54,29 %.

Задания:

1. Определите формулы веществ **X**, **Z**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Определите металл, входящий в состав вещества **X**.
3. Напишите уравнение химической реакции получения вещества **X** с помощью реакции соединения двух солей и реакцию взаимодействия **X** с концентрированной серной кислотой.

Решение:

В промышленных масштабах путём электролиза в расплаве получают в основном активные металлы и алюминий. Цвет водного раствора хромат-иона имеет жёлтый цвет, а соли натрия тоже окрашивают пламя в жёлтый цвет, поэтому другой металл — натрий.

По условию задачи получается, что вещество **X** состоит из трех элементов: натрия, металл **Y** и неметалл. Определим массовую долю натрия:

$$w(\text{Na}) = 100 - 12,86 - 54,29 = 32,85 \%$$

Бескислородная кислота **Z** — плавиковая кислота, потому что её транспортируют и хранят только в полиэтиленовой таре. Следовательно, неметалл — это фтор. Найдём соотношение фтора, натрия и металла **Y**:

$$54,29 / 19 : 32,85 / 23 : 12,86 / \text{Ar}(\text{Me})$$

$$2:1:9 / \text{Ar}(\text{Me})$$

Чтобы соотношение было целым, атомная масса алюминия должна быть кратна 9.

$\text{Ar}(\text{Me}) = 9$ — бериллий (не подходит из-за несовпадения по валентности).

$\text{Ar}(\text{Me}) = 18$ — это неметалл.

$\text{Ar}(\text{Me}) = 27$ — алюминий (полное совпадение)

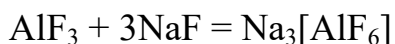
Металл **Y** — алюминий.

Тогда обновим соотношение:

$$\text{F}:\text{Na}:\text{Al} = 2:1:1 / 3 = 6:3:1$$

Вещество **X** — $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

Реакция получения вещества **X** по реакции соединения двух солей:



Реакция разложения концентрированной серной кислотой:



Разбалловка:

1. Определение формул **X**, **Z** — по 1 баллу (всего 2 балла), расчёт — 3 балла.
2. Решение п. 2 — 5 баллов.

3. Реакция получения вещества **X** — 5 баллов, реакция с серной кислотой — 10 баллов.

Задача 4

Натриевая соль одной неорганической кислоты **X** (**соединение С**) широко применяется в разных отраслях промышленности. Например, при создании подушек безопасности автомобилей, неорганическом и органическом синтезе и многих других отраслях. Массовая доля натрия и азота в **соединении С** составляют 35,36 % и 64,64 %, соответственно. Вашему вниманию представляется описание метода синтеза кислоты **X**. Исходным соединением для синтеза **X** является бинарное **соединение А**, в котором массовая доля водорода равна 17,65 %. К водному раствору этого вещества добавляют металлический натрий с образованием **соли В** (массовая доля водорода 5,13 %) и водорода. Затем на **соединение В** действуют оксидом азота (I) с образованием соли **С**, а также таких побочных продуктов, таких как как **соединение А** и щёлочь. К целевому продукту добавляют ортофосфорную кислоту, проводя реакцию нейтрализации, с образованием кислоты **X** и средней соли.

В 71 мл 2,00 %-ного водного раствора неорганической кислоты **X** (плотность 1,00 г/мл) содержится $2,34734 \cdot 10^{24}$ частиц (в том числе продуктов её диссоциации).

Задания:

1. Определите соединения **X**, **A**, **B** и **C**. Напишите уравнения химических реакций.
2. Вычислите массовую долю калия в калиевой соли кислоты **X**.
3. Вычислите степень диссоциации кислоты (α). Что можно сказать о её силе?

Примечание. К сильным электролитам относят вещества со степенью диссоциации в растворе больше 30 %, к электролитам средней силы — от 3 до 30 %, к слабым электролитам — менее 3 %. Формула для расчёта степени диссоциации:

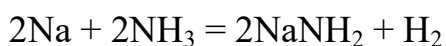
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс.}}}{N_{\text{общ.}}}$$

где $N_{\text{дисс}}$ — число диссоциированных молекул электролита, $N_{\text{общ}}$ — число исходных молекул электролита.

Решение:

1. Определим формулу соединения **A**:

$1 / 0,1765 - 1 = 4,67$ г/моль. Для 3 атомов водорода $4,67 \cdot 3 = 14$, подходит азот. Следовательно, это NH_3 – аммиак



Соединение **В** — NaNH_2

Так как это соль, то состав $\text{Na}_x\text{N}_y\text{H}_z$ (возможно предположить присутствие кислорода, но явно не сразу)

$$w(\text{H}) = \frac{M(\text{H}) \cdot z}{M(\text{B})} \cdot 100\% \text{ — определение массовой доли водорода в соли В.}$$

Отсюда можно выразить молярную массу соли **В**:

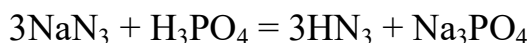
$$M(\text{B}) = \frac{M(\text{H}) \cdot z \cdot 100\%}{w(\text{H})} = \frac{100z}{5,13} = 19,5z \text{ г/моль}$$

Так как в соль **В** явно входят атомы натрия и азота, то z не может быть 1. При $z = 2$ (то есть если в соли 2 атома водорода) получаем $M(\text{B}) = 39$ г/моль. На азот и натрий суммарно приходится 37 г/моль, что соответствует одному атому натрия и одному атому азота. Таким образом формула соли NaNH_2 .

Определим формулу соединения **С**:

$$n(\text{Na}):n(\text{N}) = 35,36/23 : 64,64/14 = 1,54 : 4,62 = 1 : 3$$

Соединение **С** — NaN_3



Соединение **Х** — HN_3 (азидоводород).

$$2. M(\text{HN}_3) = 100 / 2,33 = 43 \text{ г/моль. В калиевой соли } \text{KN}_3 \text{ } w(\text{K}) = 39 \cdot 100 / (14 \cdot 3 + 39) = 48 \text{ \%}.$$

3. Вычислим число молекул воды в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 71 \cdot 1(1 - 0,02) = 69,58 \text{ г}$$

$$N(\text{H}_2\text{O}) = nN_A = 69,58 / 18 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2327,06 \cdot 10^{21}$$

Степень диссоциации $\alpha = N_{\text{дисс.}} / N_{\text{общ.}}$, где $N_{\text{дисс.}}$ — число продиссоциировавших молекул, $N_{\text{общ.}}$ — общее исходное число молекул.

Уравнение диссоциации в общем виде: $\text{HN}_3 = \text{H}^+ + \text{N}_3^-$.

Таким образом, в растворе будут присутствовать непродиссоциировавшая форма HN_3 , и ионы H^+ и N_3^- . $N(\text{HN}_3) + N(\text{H}^+) + N(\text{N}_3^-) = 2329,09 \cdot 10^{21} - 2327,06 \cdot 10^{21} = 2,03 \cdot 10^{21}$.

Количество кислоты $n = 71 \cdot 1 \cdot 0,02 / 43 = 0,033$ моль.

$$N_{\text{общ.}} = 0,033 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 19,9 \cdot 10^{21} = N(\text{HN}_3) + N(\text{N}_3^-)$$

$$N_{\text{дисс.}} = N(\text{H}^+) = N(\text{N}_3^-) = 20,28 \cdot 10^{21} - 19,9 \cdot 10^{21} = 0,38 \cdot 10^{21}. \alpha = 0,38 \cdot 10^{21} / 19,9 \cdot 10^{21} = 0,02.$$

Так как степень диссоциации $< 0,03$, можно сделать вывод о том, что кислота слабая.

Разбалловка:

1. Расчёт молярной массы кислоты — 3 балла, расчёт массовой доли калия в соли — 4 балла (всего 7 баллов).

2. Расчёт числа молекул (количества) воды — 1 балл, расчёт количества кислоты — 1 балл, указание уравнения диссоциации — 1 балл, указание формулы для расчёта степени диссоциации — 1 балл, расчёт степени диссоциации — 4 балла, вывод о силе кислоты — 3 балла (11 баллов).
3. Указание формулы кислоты — 4 балла, указание названия кислоты — 3 балла (всего 7 баллов).

9 класс

Задача 1

Одним из методов получения меди из оксида — это восстановление оксида меди оксидом углерода(II). Для этого пропускали газовую смесь, состоящую из азота, оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), над оксидом меди при постоянном давлении p при температуре 1000 К. Параметры газовой смеси: мольная доля азота — 90 %, оксида углерода(II) и оксида углерода(IV) по 5 %. Константа равновесия процесса восстановления оксида меди, выраженная в мольных долях, составляет 89,5. При этой температуре возможно протекание дополнительной реакции распада оксида углерода(IV) на оксид углерода(II) и кислород. Константа равновесия, выраженная в мольных долях, распада оксида углерода(IV) 0,0028.

Также в таблице пропущено значение теплоты образования оксида меди(II). Помогите учёным определить это значение, если при восстановлении 16 грамм оксида меди выделилось 24,2 кДж тепла.

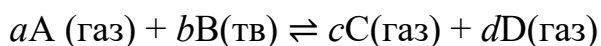
Табл. 1. Значения энтальпии образования веществ

Формула вещества	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль
CO	-110,53
CO ₂	-393,51
O ₂	0
CuO	X
Cu	0

Задания:

1. Определите изменение энтальпии реакции восстановления оксида меди. Определите тепловой эффект образования оксида меди(II) и выразите это значение в кДж/моль.
2. Рассчитайте мольную долю оксида углерода(IV) без учёта побочной реакции распада оксида углерода(IV).
3. Рассчитайте мольную долю оксида углерода(IV) с учётом побочной реакции распада оксида углерода(IV). На сколько изменилась мольная доля оксида углерода(IV) с учётом побочной реакции?

Примечание. Выражение для константы гетерогенного равновесия зависит от уравнения описываемого процесса. В общем виде, константу равновесия K_x , выраженную через мольные доли, для равновесного процесса



можно записать следующим образом:

$$K_x = \frac{X(C)^c \cdot X(D)^d}{X(A)^a},$$

где $X(C)$ — мольная доля вещества **C** в смеси; a , c и d — стехиометрические коэффициенты равновесной реакции.

Решение:



Определим количество вещества оксида меди(II):

$$n(\text{CuO}) = 16/80 = 0,2 \text{ моль}$$

Тогда тепловой эффект восстановления оксида меди(II) до металлической меди:

$$\Delta H_{298}^\circ = -24,2 / 0,2 = -121 \text{ кДж/моль}$$

Минус в формуле выше обусловлен тем, что:

$$Q = -\Delta H$$

Составим уравнение для расчёта теплоты образования оксида меди(II):

$$-121 = (0 + (-393,51)) - (x + (-110,53))$$

$$-121 = -393,51 - x + 110,53$$

$$x = -162 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ (\text{CuO}) = -162 \text{ кДж/моль}$$

2. Выражение для константы равновесия восстановления оксида меди:

$$K_x = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})}$$

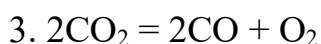
$$89,5 = (0,05 + x) / (0,05 - x)$$

$$x = 0,049$$

Азот не вступает в эти химические превращения, поэтому его мольная доля остаётся неизменной.

$$x(\text{CO}_2) = 0,099 \text{ или } 9,9 \%$$

$$x(\text{CO}) = 0,001 \text{ или } 0,1 \%$$



Выражение для константы равновесия распада CO_2 :

$$K_x = \frac{x(\text{CO})^2 x(\text{O}_2)}{x(\text{CO}_2)^2}$$

$$0,0028 = (0,001 + 2x)^2 \cdot x / (0,099 - 2x)^2$$

$$x = 0,015$$

$$x(\text{CO}) = 0,031 \text{ или } 3,1 \%$$

$$x(\text{O}_2) = 0,015 \text{ или } 1,5 \%$$

$$x(\text{CO}_2) = 0,069 \text{ или } 6,9 \%$$

Подставим эти значения в уравнение константы равновесия для восстановления оксида меди:

$$89,5 = (0,069 + x) / (0,031 - x)$$

$$x = 0,03$$

$$x(\text{CO}_2) = 0,099 \text{ или } 9,9 \%$$

$$x(\text{CO}) = 0,001 \text{ или } 0,1 \%$$

Мольная доля оксида углерода(IV):

$$x(\text{CO}_2) = \frac{0,099p}{0,9p + 0,099p + 0,001p + 0,015p} \cdot 100\% = 9,75\%$$

Полученное значение отличается от ответа в п. 2 на 0,15 %.

Разбалловка:

1. Определение изменения энтальпии — 5 баллов, определение теплового эффекта — 10 баллов.
2. Расчёт из п. 2 — 5 баллов.
3. Расчёт из п. 3 — 5 баллов.

Задача 2

Каждый школьник знает, чтобы определить, будет ли металл растворяться в кислотах-неокислителях, надо воспользоваться электрохимическим рядом напряжений металлов, однако этот ряд можно использовать только для прогнозирования реакции взаимодействия между кислотой и металлом. А что насчёт других условий? Что, если это щелочная среда, или pH среды ближе к нейтральной? Будет ли протекать реакция и в каком направлении? Для ответа на этот вопрос была разработана диаграмма Пурбе, которая отображает зависимость величины восстановительного потенциала той или иной формы химического элемента от pH. В качестве примера на Рисунке 1 представлена диаграмма Пурбе для цинка.

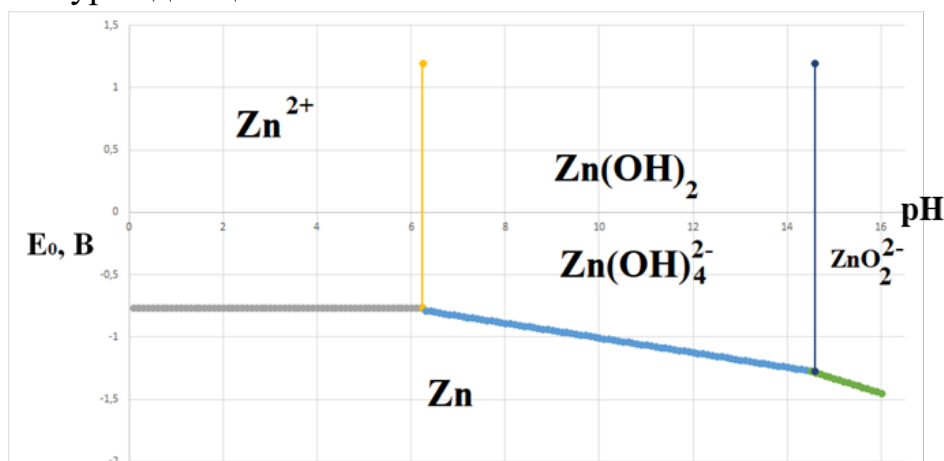


Рис. 1. Диаграмма Пурбе для цинка.

Как мы видим, цинк существует в виде металла только при отрицательных потенциалах, это свидетельствует о его восстановительных свойствах. Чем ниже значение потенциала окислительно-восстановительной пары, тем сильнее выражены восстановительные свойства, слабее окислительные

свойства этой пары и наоборот. В кислой среде цинк существует в виде ионов Zn^{2+} . Для перевода из Zn^0 в Zn^{2+} достаточно подействовать слабым окислителем, и реакция идёт. При увеличении pH происходит осаждение гидроксида цинка, который потом растворяется с образованием комплексного соединения. Однако в сильнощелочной среде, например, в расплаве гидроксида натрия, цинк существует в виде цинката. Таким образом, используя эту диаграмму, мы можем судить об устойчивости тех или иных форм химического элемента в зависимости от двух факторов условий среды. В одной старой лаборатории нашли диаграмму Пурбе для железа, однако надписи всех форм выцвели (Рис. 2).

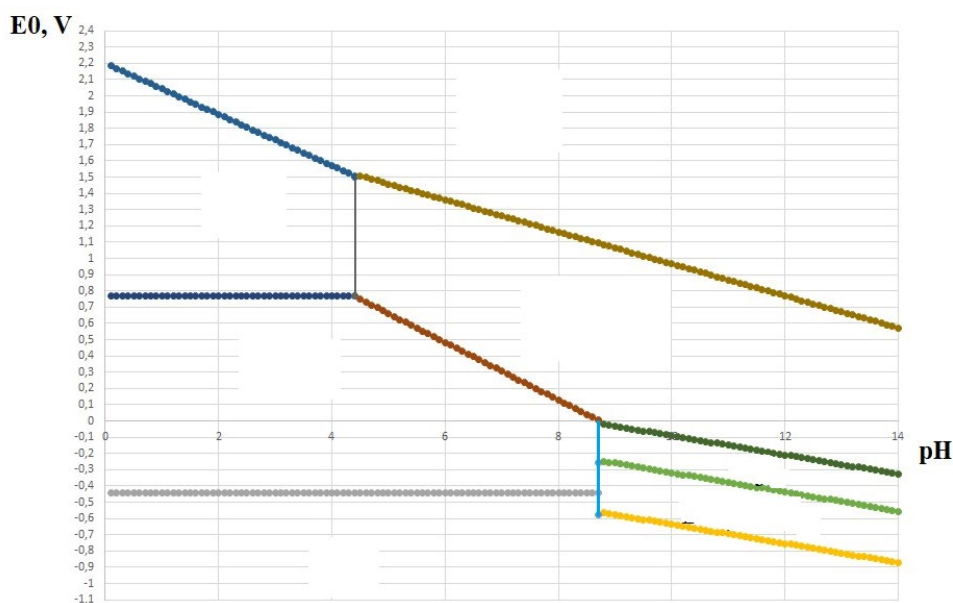


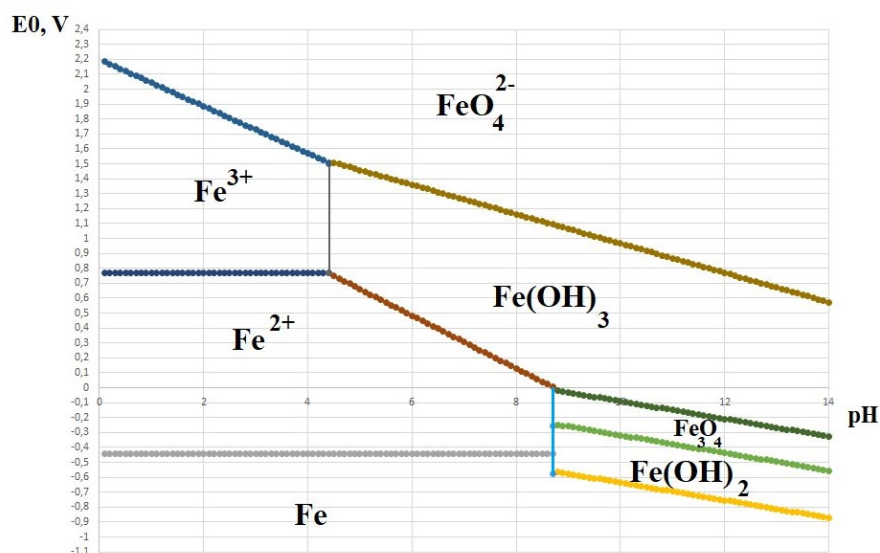
Рис. 2. Диаграмма Пурбе для железа.

Задания:

1. Восстановите диаграмму, если пропавшие надписи: Fe , FeO_4^{2-} , Fe^{3+} , Fe_3O_4 , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, Fe^{2+} . Поясните свой ответ с помощью знаний о химической активности соединений железа, приведите полуреакции окислительно-восстановительных процессов.
2. Определите, граничат ли области Fe^{2+} и $Fe(OH)_3$, Fe^{2+} и FeO_4^{2-} ? Определите продукт реакции между железной пластинкой и раствором нитрата натрия с $pH = 10$ (примите, что $E^0(NO_3^-/NH_3) = 0,12$ В). Напишите полуреакции, которые будут протекать в этой системе, и краткое ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

Решение:

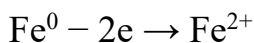
1. Восстановленная диаграмма:



При низких потенциалах железо присутствует в виде простого вещества.

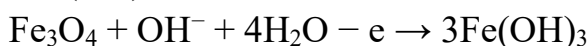
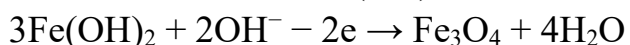
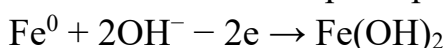
На самом верху должны присутствовать ионы с наибольшей степенью окисления, так как это сильные окислители — FeO_4^{2-} .

При действии слабых окислителей железо переходит в двухвалентное состояние:

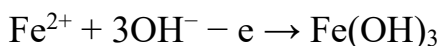
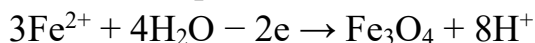


Выше будет находиться ион Fe^{3+} . Правее будет располагаться $\text{Fe}(\text{OH})_3$, так как при подщелачивании в отсутствие сильных окислителей Fe^{3+} осаждается в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Но в щелочной среде железо способно окисляться до $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в зависимости от характера окислителя.



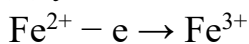
Двухвалентное железо способно осаждаться и одновременно окисляться в щелочной среде:



Но в щелочной среде без окислителя Fe^{2+} переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



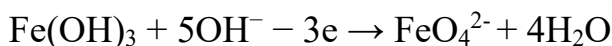
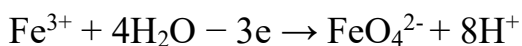
Двухвалентное железо способно окисляться также в кислой среде:



Трёхвалентное железо в зависимости от pH способно существовать в зависимости от pH в виде иона Fe^{3+} так и $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

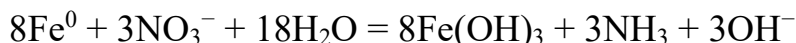
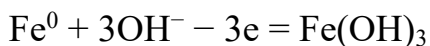
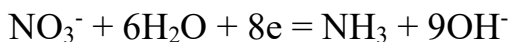


При действии более сильного окислителя трёхвалентное железо переходит в феррат-ион FeO_4^{2-} :



2. Fe^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ граничат друг с другом; Fe^{2+} и FeO_4^{2-} не граничат друг с другом.

Так как окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{NO}_3^-/\text{NH}_3$ равен 0,12 В, то согласно диаграмме Пурбе для системы железо-вода, продуктом будет $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Уравнение полуреакций будут:



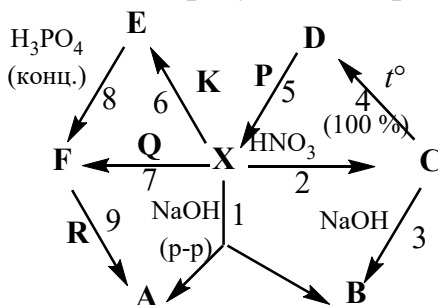
Разбалловка:

1. Указание диаграммы — 10 баллов, пояснение ответа — 5 баллов, написание полуреакций — 5 баллов.

2. Решение п. 2 — 5 баллов.

Задача 3

На рисунке изображены зашифрованные схемы реакций с участием соединений некоторого элемента, образующего простое вещество **X**.



Известно, что в реакции 2, помимо вещества **C**, образуется вода и бурый газ с резким запахом. Массовая доля кислорода в веществе **C** равна 27,3 %, а в веществе **D** — 24,0 %. Вещество **P** — это бесцветный ядовитый газ без запаха с плотностью 1,0 по азоту.

Реакция 8 — это удобный лабораторный способ получения газообразного вещества **F**. Чтобы успешно провести эту реакцию, нужно использовать твёрдое вещество **E** и концентрированную ортофосфорную кислоту. В бинарном веществе **F** массовая доля одного из элементов примерно в 127 раз больше, чем массовая доля второго. Вещество **R** — это кислая соль, которая применяется в кулинарии; водный раствор этого вещества используют для оказания первой помощи при кислотных ожогах. В реакциях 5 и 9 выделяется один и тот же побочный продукт — бесцветный неядовитый газ без запаха.

Задания:

1. Определите вещества **X**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **K**, **P**, **Q** и **R**.

2. Запишите уравнения реакций, представленных на схеме.
3. При взаимодействии веществ **F** и **C** в водном растворе также образуется вещество **X**. Запишите уравнение этой реакции.
4. Раствор, содержащий вещества **X** и **E**, хорошо известен всем юным медикам и химикам. Для чего используется этот раствор?

Решение:

Обратим внимание на «странное» соотношение массовых долей элементов в бинарном веществе **F**: оно возможно, если один элемент, входящий в состав этого вещества, гораздо легче другого. Допустим, что один из элементов в составе вещества **F** — это водород с $A_r = 1$, тогда для второго элемента $A_r \approx 127$; этот элемент — иод. Иод образует простое вещество состава I_2 (**X**). В этом случае **Q** — это водород H_2 .

Газ **P**, как следует из условия, имеет молярную массу 28 г/моль; среди газов с такой молярной массой всем перечисленным условиям удовлетворяет CO (*угарный газ*). При поражении кожи концентрированными кислотами используют водный раствор гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, а в кулинарии это вещество (*пищевая сода*) используется как разрыхлитель для теста (то есть вещество **R** — $NaHCO_3$). При реакции $NaHCO_3$ с сильной кислотой **HI** (реакция 9) должен выделяться CO_2 (*углекислый газ*); это в самом деле бесцветный неядовитый газ без запаха. Бурый газ, выделяющийся при реакции I_2 с HNO_3 (реакция 2) — это, очевидно, NO_2 (диоксид азота).

Теперь можно расшифровать оставшиеся вещества и написать уравнения реакций.

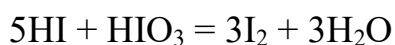
1. Зашифрованные вещества:

X — I_2 ; **A** — NaI ; **B** — $NaIO_3$; **C** — HIO_3 ; **D** — I_2O_5 ; **E** — KI ; **F** — HI ; **K** — K ; **P** — CO ; **Q** — H_2 ; **R** — $NaHCO_3$.

2. Уравнения реакций, приведённые на схеме:

1. $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$
2. $I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$
3. $HIO_3 + NaOH = NaIO_3 + H_2O$
4. $2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$
5. $I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$
6. $2K + I_2 = 2KI$
7. $H_2 + I_2 \xrightleftharpoons{t^\circ} 2HI$
8. $KI + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + HI$
9. $HI + NaHCO_3 = NaI + H_2O + CO_2$

3. Взаимодействие **HI** и HIO_3 в водном растворе происходит по реакции:



4. Водно-спиртовой раствор иода с добавкой иодида калия, как хорошо известно всем юным медикам и химикам, используется в качестве антисептика.

Разбалловка:

1. Каждое правильное определённое вещество **X**, **A–F**, **K**, **P**, **Q**, **R** — 1 балл (всего 11 баллов).
2. Каждая правильно уравненная реакция 1–9 — 1 балл (всего 9 баллов).
3. Решение п. 4 — 3 балла.
4. Решение п. 4 — 2 балла.

Задача 4

Металл **X** может растворяться при нагревании в концентрированной селеновой кислоте, при этом образуется соль, содержащая 28,8 % селена и 23,3 % кислорода по массе.

Задания:

1. Определите металл **X**, ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнение соответствующей реакции и назовите образующуюся соль.
3. Проанализируйте взаимодействие металла **X** со фтором при различных температурах.

Напишите соответствующее(-ие) уравнение(-я) реакций.

Для ряда изделий из металла **X** используется метрическая система проб. Значение пробы можно рассматривать как количество массовых частей основного металла **X** на 1000 массовых частей сплава.

4. Определите массовую долю металла **X** в изделии, содержащем 2,47 г **X**, 0,80 г серебра, 0,95 г меди. Какая проба будет соответствовать данному сплаву?
5. Вычислите массу изделия 375-й пробы, которое может быть изготовлено из вышеуказанного сплава.
6. Предложите химический метод выделения чистых металлов из изделия 375 пробы. Ваш ответ поясните уравнениями реакций.

Решение:

1. Заметим, что ещё $100 - 28,8 - 23,3 = 47,9$ % приходится на металл **X**. Принимая, что формула соли имеет вид $X_aSe_bO_c$, найдём отношение индексов элементов:

$$a:b:c = 47,9 / M(X):28,8 / 79:23,3 / 16 = 47,9 / M(X):0,365:1,456 = 131,2 / M(X):1:4 = 131,2n / M(X):n:4n$$

Учитывая, что индекс должен быть целым числом $131,2n / M(X) = k$:

$$M(X) = 131,2n / k$$

n / k	1	2	3
---------	---	---	---

1	131,2	65,6	43,7
2	262,4	131,2	87,5
3	393,6	196,8	131,2

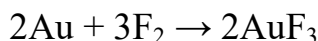
Путём перебора натуральных значений n и k , получим единственный рациональный вариант, что металл **X** — золото Au.

2. Образующаяся соль — селенат золота(III) $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$:



Принимаются также варианты SeO_2 , $\text{SeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. При низких температурах взаимодействие золота с фтором не идёт, при нагревании до 300–400 °С образуется трифторид золота:

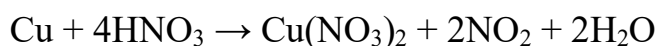


При более высоких температурах фторид золота(III) разлагается.

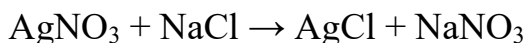
4. $w(\text{Au}) = 2,47 / (2,47 + 0,80 + 0,95) = 0,585$ (58,5 %) соответствует 585-й пробе.

5. Массу изделия 375-й пробы будет определять количество золота, содержащегося в предыдущем изделии (2,47 г): $2,47 \cdot 100 / 37,5 = 6,59$ г.

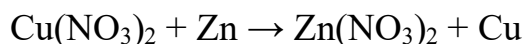
6. Золото можно выделить, обработав сплав концентрированной азотной кислотой:



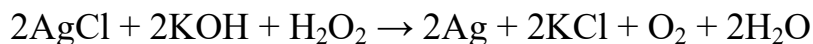
Далее, с использованием различной растворимости солей серебра и меди серебро можно осадить в виде хлорида:



а из раствора восстановить медь с помощью более активного металла:



Серебро в свою очередь несложно восстановить из хлорида серебра с помощью щелочного раствора перекиси водорода:



Разбалловка:

1. Определение металла **X**, подтверждённое расчётом, — 4 балла.
2. Уравнение реакции — 3 балла, название соли — 1 балл (всего 4 балла).
3. Анализ взаимодействия золота с фтором при различных температурах — 3 балла, уравнение реакции — 1 балл (всего 4 балла).
4. Расчёт массовой доли золота — 2 балла, соответствие пробе — 2 балла (всего 4 балла).
5. Расчёт массы изделия — 5 баллов.
6. Выделение одного металла, подтверждённое уравнениями реакций, — 2 балла (всего 4 балла).

Задача 1

Одним из распространённых методов синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) является химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ). Он заключается в пропускании паров углеродсодержащих веществ, например, этанола, над разными катализаторами с помощью инертного газа-носителя. Среди катализаторов роста УНТ особую популярность набирают металлсодержащие катализаторы с высокой площадью поверхности.

Например, в недавнем исследовании использовали катализаторы на основе диоксида кремния, на поверхности которого были хемосорбированы ионы металлов из соответствующих аммиакатов методом ионного обмена при $\text{pH} = 9,0$. Для определения содержания металлов в катализаторе использовали атомно-абсорбционную спектроскопию с предварительной экстракцией металлов из катализатора в концентрированную азотную кислоту. Для этого брали навеску катализатора массой 0,2000 г и добавляли 7 мл концентрированной азотной кислоты. Полученную систему поставили на водяную баню и нагревали при температуре 40 °С в течение 10 минут (частичным концентрированием пробы пренебречь). При этом окраска раствора изменялась в соответствии с катионом металла, обуславливающего его цвет. Затем полученные экстракты были разбавлены в 100 раз и отправлены на анализ. Градуировочная зависимость подчиняется уравнению в диапазоне 0,1–20 мг/дм³:

$$I = 0.324 \cdot x + 0.002, \text{ где:}$$

I — интенсивность сигнала;

x — концентрация металла, мг/ дм³.

УНТ синтезировали следующим образом. Брали навеску катализатора массой 2,20 грамма, помещали в кварцевую трубу. Пропускали в течении 30 минут газ-носитель – водород при температуре 600 °С. Затем пропускали газовую смесь из паров этанола и водорода при той же температуре (Рис. 1).

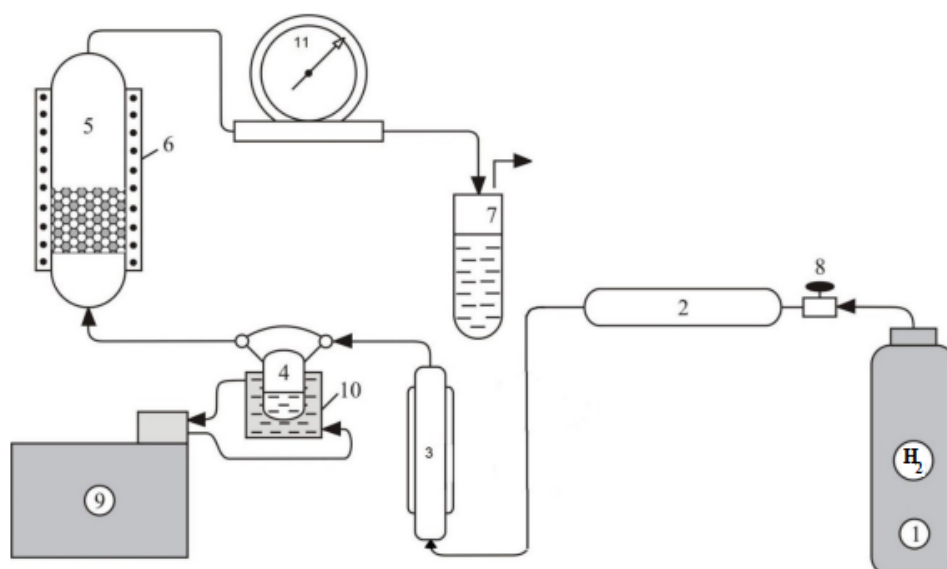


Рис. 1. Схема установки для синтеза УНТ. 1.Балон с водородом; 2. Цеолиты; 3. Реометр; 4. «Гусёк» с этанолом; 5. Реактор; 6. Нагревательный элемент; 7. Сосуд с водой; 8. Регулировочный кран; 9. Термостат; 10. Ячейка для термостатирования; 11. Счётчик газа.

После этого продукт синтеза растворяли в смеси кислот **X** и **Y** для удаления катализатора. Результаты количественного анализа и масса УНТ в результате синтеза приведены в Табл. 1. Фотография УНТ, полученная на просвечивающем электронном микроскопе представлена на Рис. 2.

Табл. 1. Синтез УНТ на металлсодержащих катализаторах методом ХОГФ и результаты количественного анализа.

Катализатор	Интенсивность сигнала в анализе	Масса УНТ, мг
SiO ₂ -Cu	2,623	18.8
SiO ₂ -Ni	1,528	4.2
SiO ₂ -Co	3,663	84.2
SiO ₂ -Zn	4,570	13.6
SiO ₂ -Ag	0,355	17.0

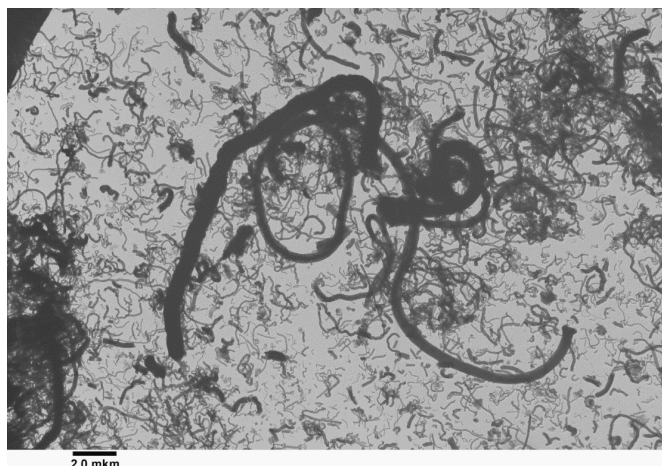


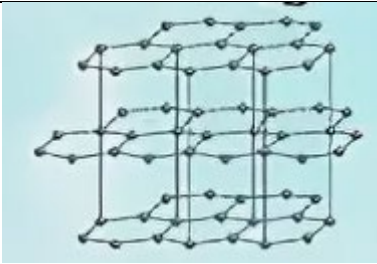
Рис. 2. ПЭМ-фотография УНТ.

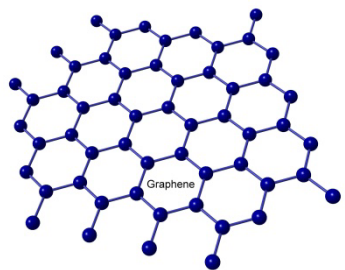
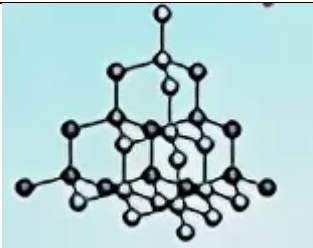
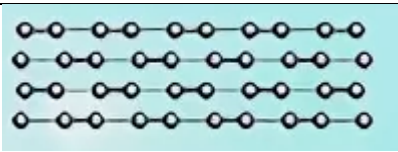
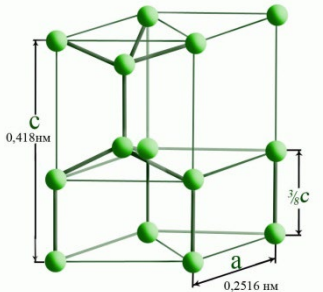
Задания:

1. Приведите как минимум 4 другие аллотропные модификации углерода помимо углеродных нанотрубок. Изобразите их простейшую кристаллическую решётку. Какие ещё элементы способны проявлять аллотропию?
2. Какие функциональные группы диоксида кремния взаимодействуют с аммиакатами металлов для производства металлосодержащих катализаторов, приведённых в условии задачи? Какая схема такой реакции?
3. Определите массовую долю каждого металла в исходном катализаторе (в процентах)? Какой металл лучше всего адсорбируется на SiO_2 ? Какой хуже всего? Подтвердите расчётом.
4. Зачем пропускали водород над катализатором в начале синтеза УНТ? Определите формулы неорганических кислот **X** и **Y**, при этом **X** содержит кислород и массовая доля одного из химических элементов 22,2 %, а **Y** не содержит кислород.
5. Определите выход УНТ (в процентах) как отношение массы УНТ к массе металла, содержащегося в катализаторе? Какой металл обеспечивает наибольший выход УНТ?

Решение:

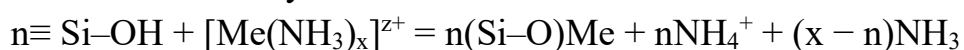
1. Среди других аллотропных модификаций углерода можно выделить: графит, графен, алмаз, фуллерен, карбин, лонсдейлит и другие.

Аллотропная модификация углерода	Кристаллическая решётка
Графит	

Графен	
Алмаз	
Фуллерен	
Карбин	
Лонсдейлит	

Аллотропию способны проявлять сера (моноклинная, ромбическая), фосфор (белый, красный, жёлтый и черный) и некоторые другие химические элементы.

2. На поверхности диоксида кремния присутствуют силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, которые способны вступать в реакцию ионного обмена с аммиакатами металлов по следующей схеме:



3. Концентрация металла в растворе после разбавления:

Катализатор	Концентрация металла в растворе после разбавления, мг/дм ³
$\text{SiO}_2\text{-Cu}$	8,09
$\text{SiO}_2\text{-Ni}$	4,71

SiO ₂ -Co	11,3
SiO ₂ -Zn	14,1
SiO ₂ -Ag	1,09

Формула расчёта массовой доли металла в катализаторе:

$$w = \frac{CV_{\text{экс}}N \cdot 100\%}{1000m_{\text{кат}}}$$

C — концентрация металла в растворе после разбавления, мг/дм³;

$V_{\text{экс}}$ — объем азотной кислоты для экстрагирования, (0,007 дм³);

N — коэффициент разбавления (100);

$m_{\text{кат}}$ — масса навески катализатора (0,2 г);

1000 — перевод из мг в г.

Для определения металла, который лучше или хуже всего адсорбируется на SiO₂, нужно пересчитать значения в размерность моль/г. Тогда концентрация металла в катализаторе будет:

Катализатор	Концентрация металла в катализаторе, %	Концентрация металла в катализаторе, ммоль/г
SiO ₂ -Cu	2,83	0,44
SiO ₂ -Ni	1,65	0,28
SiO ₂ -Co	3,96	0,67
SiO ₂ -Zn	4,94	0,76
SiO ₂ -Ag	0,38	0,04

Лучше всего адсорбируется цинк, а хуже всего серебро. Вероятнее всего, этого связано с неустойчивостью связи Si-OAg.

4. Водород пропускали для восстановления металла в катализаторе до простого вещества. Для удаления диоксида кремния использовали плавиковую кислоту, а для удаления металла добавляли концентрированную азотную кислоту. Следовательно, X – HNO₃, Y – HF.

5. Выход УНТ рассчитывали по формуле:

$$\varphi = \frac{m(\text{УНТ})}{m(\text{Ме})}$$

Наибольший выход УНТ обеспечивает катализатор на основе серебра.

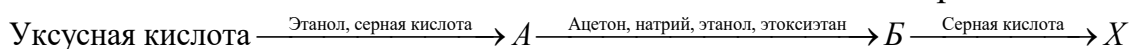
Катализатор	Масса металла в катализаторе, мг	Выход УНТ, %
SiO ₂ -Cu	62,26	30,2
SiO ₂ -Ni	36,3	11,6
SiO ₂ -Co	86,9	96,9
SiO ₂ -Zn	108,68	12,5
SiO ₂ -Ag	8,36	203,3

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 4 балла.
2. Решение п. 2 — 4 балла.
3. Решение п. 3 — 4 балла.
4. Решение п. 4 — 4 балла.
5. Решение п. 5 — 4 балла.

Задача 2

Соединение **X** — это органическое вещество, которое служит промежуточным продуктом в химической промышленности. Его используют при производстве лекарств, красителей, пищевых добавок и ароматизаторов, а также в качестве реагента в аналитической химии. Схема синтеза вещества **X** приведена ниже:



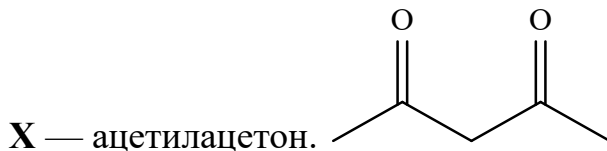
Известно, что массовая доля углерода и водорода в соединении **X** составляют 60 и 8 % соответственно.

Задания:

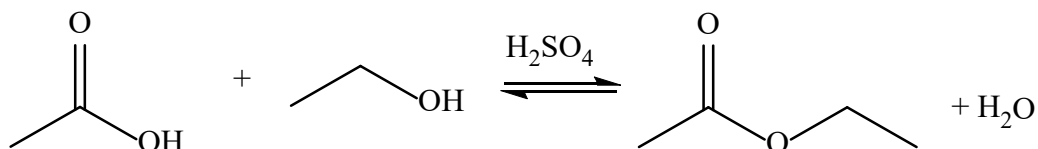
1. Приведите структурную формулу вещества **X**.
2. Приведите уравнения химических реакций
3. Вещество **X** является слабой одноосновной кислотой ($K_a = 10^{-9}$). Напишите уравнение диссоциации данной кислоты. Рассчитайте pH 0,1-молярного водного раствора **X**.
4. Известно, что вещество **X** образует очень прочные комплексы с переходными металлами. Напишите реакции **X** с сульфатом меди(II) и с нитратом хрома(III) в водной среде, если известно, что комплекс **X** с хромом может иметь два изомера, а с медью — один. Приведите структурные формулы двух изомеров комплекса **X** с хромом и укажите геометрию комплексов. Объясните высокую прочность комплексов **X** с переходными металлами.

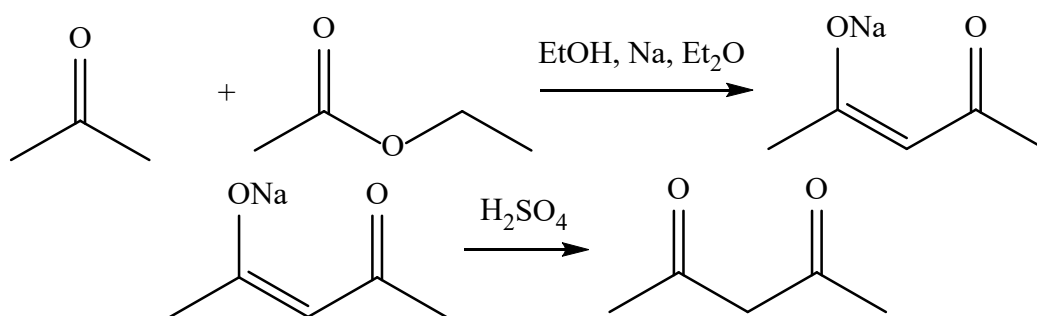
Решение:

1. Если суммарная массовая доля углерода и водорода в сумме 68 %, то массовая доля других элемента — 32 %. Исходя из метода синтеза, в составе может быть только кислород. Получаем брутто-формулу $C_5H_8O_2$.

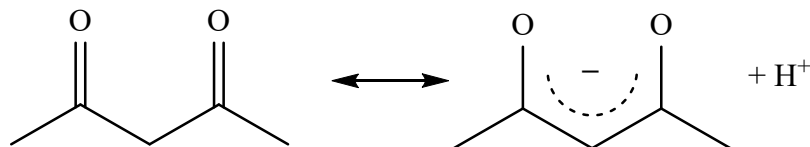


2.



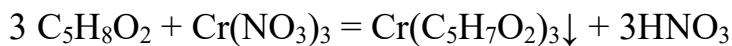
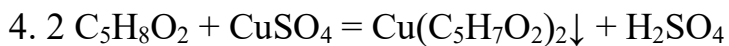


3.

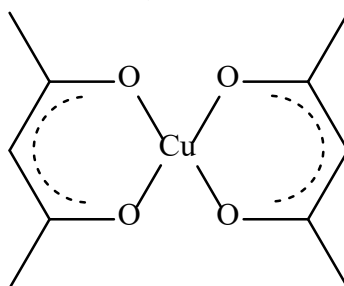


$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_0} = \sqrt{10^{-9} \cdot 0,1} = 10^{-5}$$

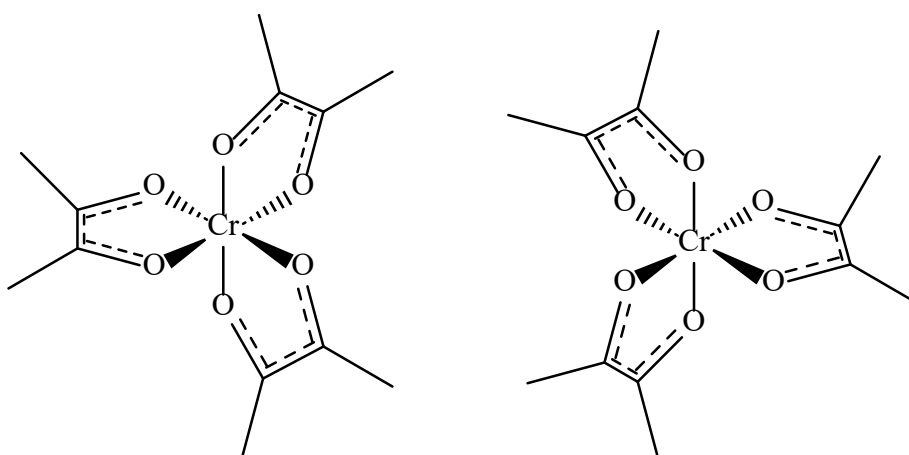
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 5$$



Структура ацетилацетоната меди(II) — плоский квадрат (также возможно тетраэдрическое строение комплекса).



Структура ацетилацетоната хрома(III) — октаэдр. Имеет два оптических изомера.



Высокую прочность комплексов X с переходными металлами объясняется тем, что образуются шестичленные хелатные комплексы.

Разбалловка:

1. Структурная формула X — 3 балла (1 балл, если указана только брутто формула).

2. Уравнения химических реакций — 1,5 балла (всего 3 балла).
3. Уравнения диссоциации ацетилацетона — 2 балла.
4. Расчёт pH водного раствора ацетилацетона — 2 балла.
5. Реакции ацетилацетона с солями меди(II) и хрома(III) — 1 балл (всего 2 балла) (если в комплексе в качестве указан ацетилацетон, а не ацетилацетонат-ион, то 0 баллов).
6. Структурная формула ацетилацетоната меди(II) — 2 балла.
7. Структурная формула ацетилацетоната хрома(III) — 2 балла (всего 4 балла) (1 балл, если лиганд присоединён правильно, но не указана структура либо указан плоский комплекс).
8. Объяснение высокой прочности ацетилацетонатных комплексов переходных металлов — 2 балла.

Задача 3

В 1960-х гг. в Японии произошла вспышка неизвестного заболевания, получившего название «итай-итай» (яп. «больно-больно»). Симптомы заболевания включали в себя почечную недостаточность и сильные боли в суставах и костях. Причиной заболевания, как вскоре выяснилось, оказалось отравление соединениями элемента **Q**.

Элемент **Q** был открыт в первой четверти XIX века. Этот элемент образует простое вещество-металл серебристо-белого цвета. Металлический **Q** растворяется в разбавленном растворе *купоросного масла* с образованием раствора соединения **W**; при этом выделяется лёгкий горючий газ **E**. При добавлении к раствору **W** раствора *едкого кали* выпадает белый осадок **R**. Если **R** прокалить, образуется белое вещество **T** и вода. При добавлении *муриевой кислоты* осадок **R** растворяется с образованием раствора вещества **Y**. **R** плохо растворяется в растворе *каустической соды*, но легко — в водном растворе аммиака; при этом образуется соединение **U**, имеющее следующий элементный состав:

Элемент	w, %
Q	45,21
N	33,79
H	8,13
O	12,87

Канареечно-жёлтое соединение **I**, содержащее 77,79 % элемента **Q** по массе, в XIX веке использовалось в живописи в качестве пигмента. Для получения этого соединения необходимо пропустить через раствор вещества **Y** газ **O** с запахом тухлых яиц. **I** можно синтезировать и по-другому: достаточно прилить раствор *сернистого натрия* к раствору соединения **W**.

1. Напишите формулы всех веществ, названия которых записаны *курсивом*.
2. Напишите формулы и названия загаданных веществ **Q**, **W**, **E**, **R**, **T**, **Y**, **U**, **I** и **O**.
3. Напишите уравнения всех описанных реакций.

Решение:

1. Купоросное масло — H_2SO_4

Едкое кали — KOH

Едкий натр — NaOH

Сернистый натрий — Na_2S

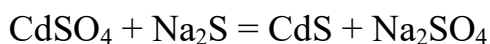
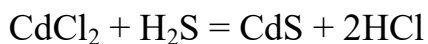
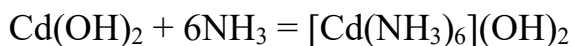
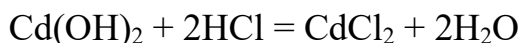
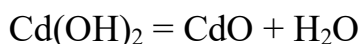
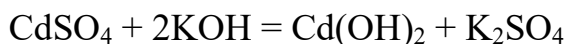
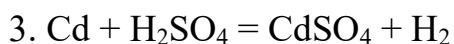
Муриевая кислота — HCl

2. Определить элемент **Q** можно, отталкиваясь от состава вещества **I**. Горючий газ **E**, выделяющийся при реакции металлического **Q** с серной кислотой — это водород H_2 , а **W**, вероятно, является сульфатом **Q**. Согласно условию, **I** можно получить, добавив раствор Na_2S к раствору сульфата **Q**; значит, **I** может быть сульфидом элемента **Q**. Массовая доля серы в **I** равна $100 - 77,79 = 22,21 \%$; отсюда можно получить, что **I** — CdS ; значит, **Q** — Cd . К этому выводу можно прийти и без расчётов, используя только исторические факты об элементе **Q**, приведённые в условии.

После определения элемента **Q** можно легко определить вещества **Q–Y** по их химическим свойствам.

Рассчитанная брутто-формула соединения **U** — $\text{CdN}_6\text{H}_{20}\text{O}_2$. Правильная формула этого вещества — $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, это гидроксид гексаамминкадмия(II).

Q — Cd , кадмий; **W** — CdSO_4 , сульфат кадмия(II); **E** — H_2 , водород; **R** — $\text{Cd}(\text{OH})_2$, гидроксид кадмия(II); **T** — CdO , оксид кадмия(II); **Y** — CdCl_2 , хлорид кадмия(II); **U** — $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$, гидроксид гексаамминкадмия(II); **I** — CdS , сульфид кадмия; **O** — H_2S , сероводород.



Разбалловка:

1. Каждая правильная формула вещества из п. 1 — 0,8 балла (всего 4 балла).
2. Каждая правильная формула веществ **Q**, **W**, **E**, **R**, **T**, **Y**, **U**, **I** и **O** — 0,5 балла (всего 4,5 балла).

3. Каждое правильное название веществ **Q, W, E, R, T, Y, U, I** и **O** — 0,5 балла (всего 4,5 балла).

4. Каждая правильно уравненная реакция — 1 балл (всего 7 баллов).

Задача 4

В одном городе зимой в санитарно-защитной зоне аэропорта наблюдалось массовая смертность многих представителей фауны. Выяснилось, что основная причина смерти была острая почечная недостаточность. При анализе органов погибших животных были выделены два вещества, которые оказались метаболитами исходного токсиканта. Первое вещество даёт реакцию серебряного зеркала и цветную реакцию с триптофаном в присутствии серной кислоты. Второе вещество при нагревании образует смесь эквимольных количеств моно- и диоксида углерода и воды, а при окислении перманганатом калия в кислой среде не образует органических продуктов окисления. Для объяснения и устранения причины отравления экологами была выдвинута гипотеза, для подтверждения которой были отобраны пробы воды в местных водоёмах и доставлены в лабораторию.

В лаборатории из проб отобрали аликвоту 300 мкл образца, смешали её с 300 мкл концентрированной уксусной кислоты и 200 мкл концентрированной серной кислоты, закрыли в герметичную ампулу и поставили на 30 минут в термостат при 60 °С. После извлечения и охлаждения пробы экстрагировали хлористым метиленом. Метиленовый экстракт перенесли в новую ампулу, промыли дважды раствором бикарбоната натрия, далее добавили на дно ампулы безводный сульфат натрия и оставили на 30 минут. После раствор удалили, сконцентрировали и ввели 0,1 мкл в газовый квадрупольный хромато-масс-спектрометр с химической ионизацией. На получившейся масс-хроматограмме увидели отчётливый сигнал соединения с массой 147 ($M+H^+$), а также ионы 105 ($M+H^+$), что подтвердило гипотезу экологов.

Задания:

1. Какое соединение было обнаружено в местной воде?
2. Какие реакции лежали в основе процессов в ходе пробоподготовки?
3. Чему соответствуют полученные на масс-спектре молекулярные массы?
4. Какие продукты оказались метаболитами токсиканта?
5. Запишите уравнения реакции, описанные в задаче для этих метаболитов.

Решение:

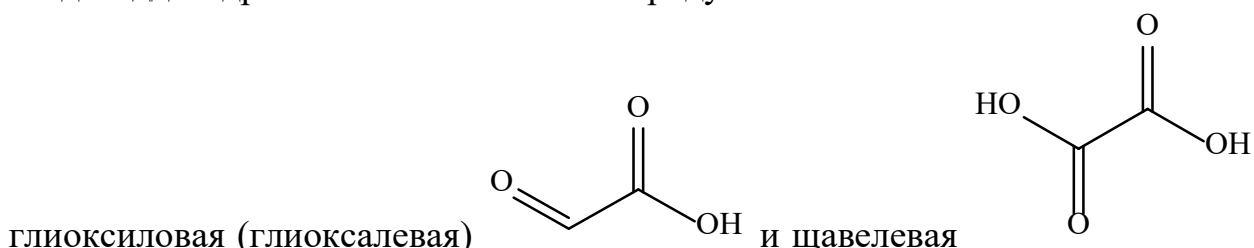
1. В воде содержался этиленгликоль, который используется для обработки крыльев самолётов перед вылетом для предотвращения наледи в зимнее время, который очевидно попал туда вследствие нарушения технологии процедуры использования. При попадании в организм он окисляется до

щавелевой кислоты, которая даёт осадок с ионами кальция в почках, который забивает почечные мембраны, что вызывает почечную недостаточность. При обработке уксусной кислотой в присутствии серной происходит ацилирование и образуется диацетат гликоля.

2. Перед введением в хроматограф пробу нужно очистить от кислоты, что достигается обработкой содой.

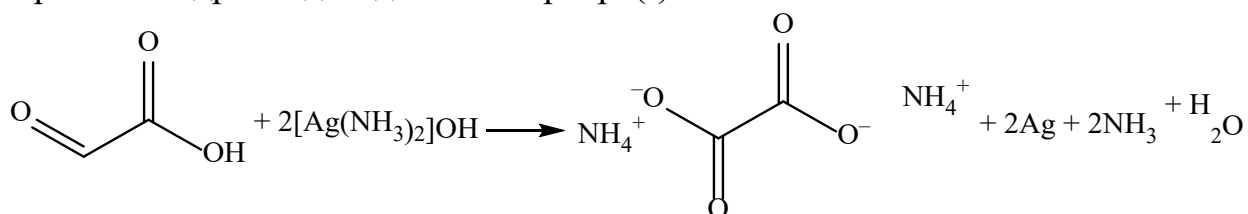
3. При химической ионизации происходит протонирование молекул диацетата гликоля с образованием MH^+ , а также дочерние ионы, образующиеся при отщеплении одного или двух остатков ацетата от фрагмента этиленгликоля.

4. При попадании этиленгликоля в организм его спиртовые группы последовательно окисляются ферментами алкогольдегидрогеназой и альдегиддегидрогеназой. Основными продуктами метаболизма оказываются



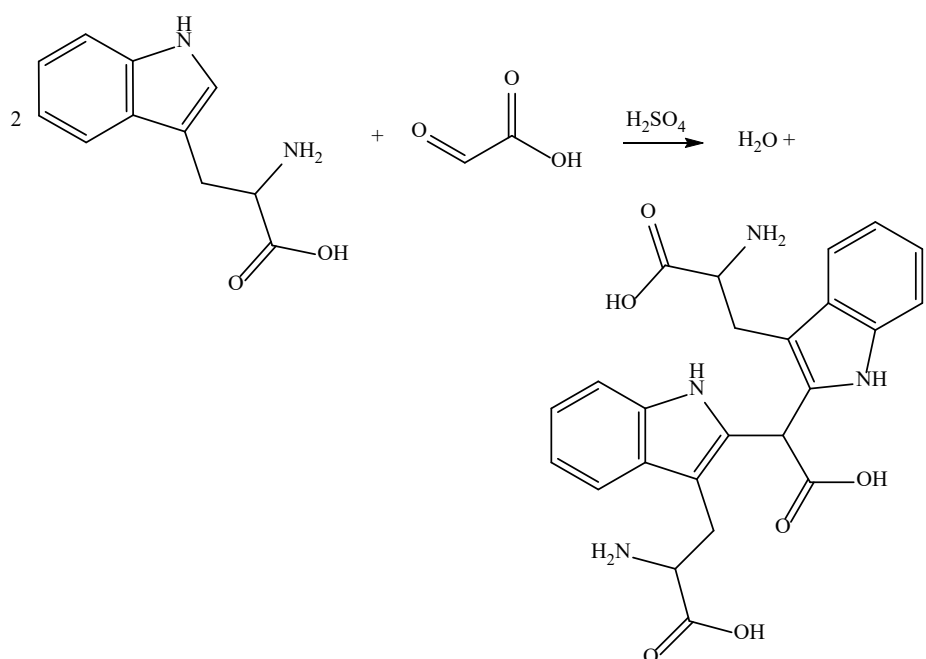
кислоты. Именно их действие обуславливает токсический эффект этиленгликоля.

5. Альдегидная группа глиоксиловой кислоты даёт реакцию серебряного зеркала с гидроксидом диаминсеребра(I).

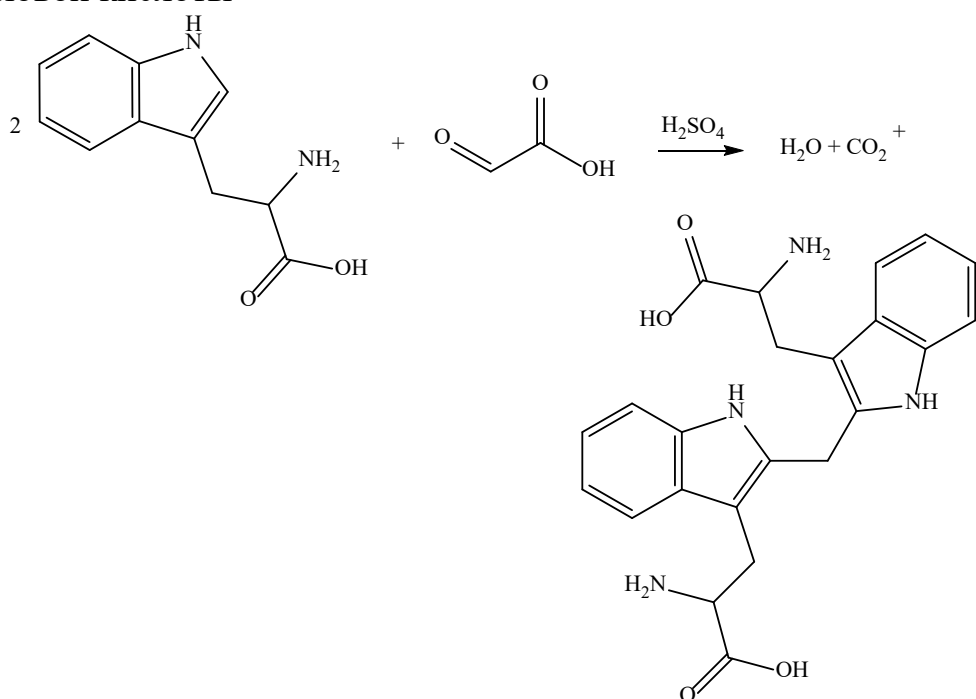


При этом помимо металлического серебра образуется оксалат аммония. Выделяется аммиак и вода.

Также альдегидная группа глиокисловой кислоты вступает в реакцию с триптофаном с образованием красно-фиолетового продукта. Это реакция Адамкевича. Кроме триптофана её могут давать другие соединения, содержащие индольные фрагменты.

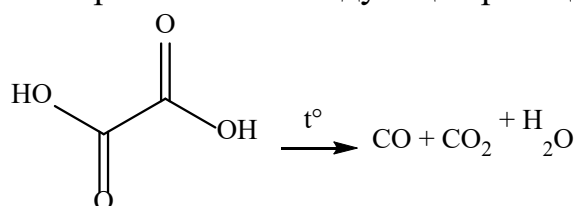


Также эта реакция может протекать с потерей карбоксильной группы глиоксиловой кислоты

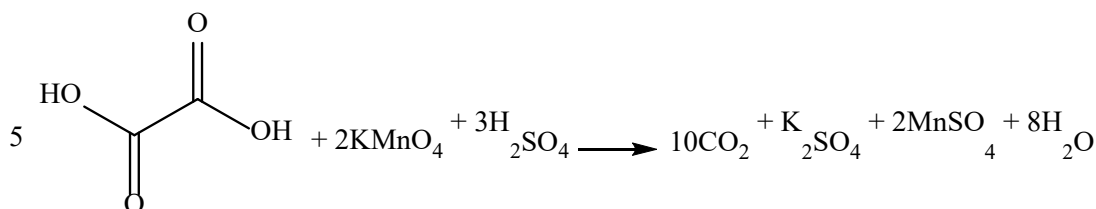


Любая из этих реакций считается правильной.

Щавелевая кислота — первый член ряда дикарбоновых кислот. Ее термическое разложение протекает по следующей реакции:



Реакция окисления щавелевой кислоты перманганатом калия протекает с образованием углекислого газа, сульфатов калия и марганца и воды:



Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 4 балла.
2. Решение п. 2 — 4 балла.
3. Решение п. 3 — 4 балла.
4. Решение п. 4 — 4 балла.
5. Решение п. 5 — 4 балла.

Задача 5

Лечение злокачественных опухолей — одна из важнейших задач современной медицины. Одним из способов является введение в организм человека специальных веществ, накапливающихся преимущественно в опухолевых клетках, после этого пациент подвергается облучению тепловыми нейтронами, что вызывает ядерную реакцию деления с выделением большого количества энергии, которая убивает клетку, в которой был накоплен препарат. Таким образом, уничтожаются в основном клетки опухоли, а не здоровые клетки пациента.

Сама по себе идея достаточно очевидна и была предложена уже через четыре года после открытия Чедвиком нейтрона, однако есть ряд требований, которые сильно ограничивают варианты для лекарственного препарата: само вещество должно быть не токсичным, при распаде не должны образовываться радиоактивные элементы, энергии должно выделяться достаточно для убийства клетки, но гаситься эта энергия должна быстро, чтобы не убить соседние клетки.

Этим условиям отвечает один из стабильных изотопов элемента X. В нем одинаковое количество протонов, нейтронов и электронов. При поглощении теплового нейтрона он распадается, выделяя альфа-частицу и элемент Y, в котором массовая доля нейтронов на 7,14 % больше, чем в X.

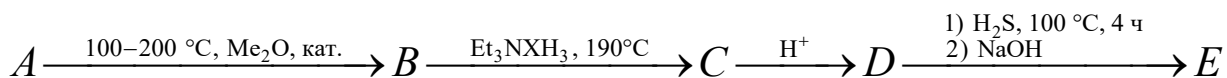
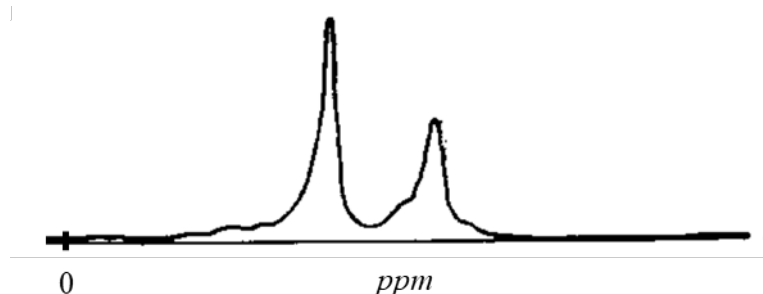
Задания:

1. Определите элементы X и Y с указанием изотопного состава, подтвердите расчётами. Напишите уравнение ядерной реакции превращения X в Y.

Одним из подходящих препаратов, содержащих элемент X, является вещество E. В качестве катиона в E выступает натрий. В основе трёхэлементной отрицательно заряженной частицы высокосимметричный правильный многогранник, имеющий 30 рёбер, 20 граней, 12 вершин. Анион является тиолом и имеет только 1 изомер. Массовая доля серы в E составляет 15,24 %.

2. Определите брутто-формулу вещества **Е**.

Синтез вещества **Е** начинают с газообразного бинарного вещества **А**, спектр ПМР которого, полученный при насыщении нужным изотопом элемента **Х**, представлен ниже. Нагревание **А** в присутствии основания Льюиса, например, диметилового эфира, приводит к получению **В** с потерей массы 21,31 %. Обработка **В** амином без растворителей даёт **С**, являющиеся солью амина с анионом, формой очень похожей на форму аниона **Е** (массовая доля углерода в **С** составляет 21,43 %). Взаимодействие с раствором кислоты ведёт к обменной реакции с выпадением пентагидрата (вещество **Д**, массовая доля кислорода 43,08 %). Реакция с сероводородом при нагревании в течение четырёх часов с последующей обработкой натриевой щёлочью даёт целевой продукт **Е**.



3. Определите вещества **А–Д**.

Помимо элемента **Х**, перспективным для данного вида лечения может быть использование элемента **З**, хотя на людях он ещё не был протестирован. Простое вещество, образованное элементом **З**, быстро реагирует с разбавленной серной кислотой, образуя катион с массовой долей **З** равной 49,22 % (реакция 1) и геометрией трёхшапочной тригональной призмы. **З** реагирует с галогеном **Н**₂, образуя жёлтое соединение **Г** (реакция 2), реакция которого с избытком **З** даёт **Г** (реакция 3), формулу которого лучше записывать {**З**, 2**Н**, е}. Известно, что изотоп **Н**, имеющий атомную массу на 4 а. е. м. больше стабильного имеет отношение атомной массы к нейтронам $A_r / n = 1,68$ и активно используется в медицине при лечении диффузно-токсического зоба.

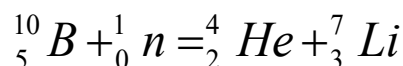
4. Определите элементы **З** и **Н**, подтвердите расчётом. Напишите реакции 1–3.

Примечание: для расчётов используйте атомные массы элементов с точностью до целых (для хлора 35,5).

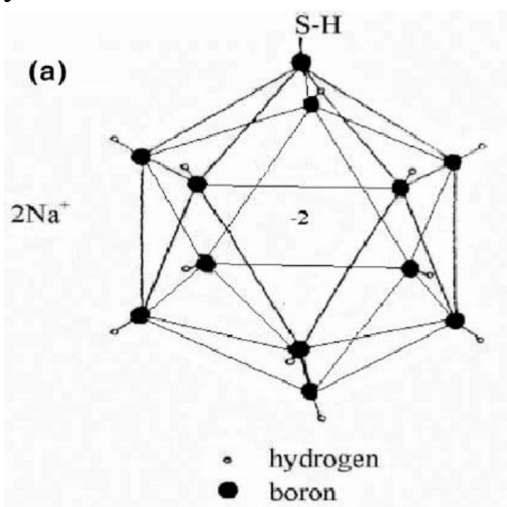
Решение:

1. Если в изотопе **Х** одинаковое кол-во протонов и нейтронов, то их массовые доли равны по 50 %. Следовательно, в элементе **У** массовая доля нейтронов

57,14 %, а протонов $100 - 57,14 = 42,86$ %. $57,14 / 42,86 = 1,33$, то есть, соотношение нейтрон : протон = 4:3. Альфа-частица — это атом гелия. Пусть в атоме **X** n протонов и n нейтронов, захватывая нейтрон, она выделяет альфа-частицу (два протона, два нейтрона), составляя баланс нейтронов и протонов у **Y**, получаем: $(n + 1 - 2) / (n - 2) = 4 / 3$, $n = 5$, значит, **X** — изотоп бор-10, **Y** — литий-7.



2. Сделаем расчёт молярной массы остатка (на один атом серы) на основе массовой доли серы: $32 / 0,1524 - 32 = 178$ г/моль. Вещество содержит бор и натрий. Анион является правильным 20-гранником — это икосаэдр, в нём 12 вершин, логично предположить, что в анионе 12 атомов бора, которые и составляют икосаэдр (иначе вещество имело бы более одного изомера). При этом, бор должен быть изотопом бор-10, чтобы иметь применение в качестве терапии, $178 - 10 \cdot 12 = 58$ г/моль. Вычтем как минимум один натрий $58 - 23 = 35$ г/моль. Третьим элементом аниона должен быть водород (ведь это тиол), но 35 водородов не могут поместиться с 12-ю борами, значит, натрия 2 штуки: $35 - 23 = 12$ г/моль. Получается, **E** — $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ или $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{S}$.



3. **A** — вещество бинарное, содержащее бор-10, даёт пики в ПМР, таким образом содержит атомы водорода, то есть это какой-то боран. Видно, что пиков всего два, причём один из них примерно в два раза больше второго, из чего можно сделать вывод, что типов атомов водорода всего два и они относятся как 2:1. Под описание подходит диборан B_2H_6 (**A**).

A — B_2H_6 ; **B** — $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$; **C** — $[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$; **D** — $[\text{H}_3\text{O}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. Определим **H**. Это можно сделать перебором.

Для фтора-19: $(19 + 4) / (19 + 4 - 9) = 1,64$;

хлора-35: $(35 + 4) / (35 + 4 - 17) = 1,77$;

хлора-37: $(37 + 4) / (37 + 4 - 17) = 1,71$;

брома-79: $(79 + 4) / (79 + 4 - 35) = 1,73$;

брома-81: $(81 + 4) / (81 + 4 - 35) = 1,70$;

иода-127: $(127 + 4) / (127 + 4 - 53) = 1,68$.

Значит, **Н** — это иод. Иод-131 действительно используется для диагностики и лечения заболеваний щитовидной железы.

Из структуры $\{\mathbf{Y}, 2\mathbf{H}, e\}$ видно, что **Y** имеет степень окисления +3, так как электрон имеет заряд -1 , два галогена по -1 .

Реакция **Y** с разбавленной серной кислотой скорее всего даст аква-катион.

Сделаем расчёт: $18 / (1 - 0,4922) - 18 = 17,447$ г/моль на одну молекулу воды.

H ₂ O	1	2	3	4	5	6
M(Z)	17,447	34,894	52,341	69,788 (Ga)	87,235	104,682
H ₂ O	7	8	9	10	11	12
M(Z)	122,129 (Sb)	139,576	157,023 (Gd)	174,47	191,917 (Ir)	209,364

Так как расчёты надо было делать относительно целых значений атомной массы, то лучше всего подходит **Y** — гадолиний Gd. К этому же выводу можно прийти, зная, что трёхшапочная тригональная призма задаёт геометрию с КЧ = 9.

Реакция 1. $2\text{Gd} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2$

Или $2\text{Gd} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 18\text{H}_2\text{O} = ([\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9])_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2$

Реакция 2. $2\text{Gd} + 3\text{I}_2 = 2\text{GdI}_3$

Реакция 3. $2\text{GdI}_3 + \text{Gd} = 3\text{GdI}_2$ или $\{\text{Gd}^{3+}, 2\text{I}^-, e^-\}$

Разбалловка:

1. Определение **X** и **Y** — по 1 баллу (всего 2 балла); уравнение реакции — 1 балл.
2. Брутто-формула **E** — 4 балла.
3. Определение веществ **A–B** — по 1,5 балла (всего 6 баллов).
4. Определение элемента **Z** — 3 балла.
5. Определение элемента **H** — 1 балл.
6. Реакции 1–3 — по 1 баллу (всего 3 балла).

11 класс

Задача 1

Исторически первым таргетным противоопухолевым препаратом считается иматиниб мезилат (ЛВ), который представлен на Рис. 1.

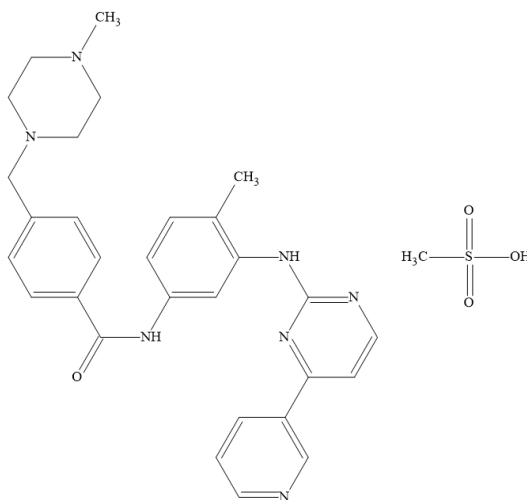


Рис. 1. Структурная формула ЛВ.

Его фармакологическое действие заключается в том, что он выполняет роль каталитического ингибитора тирозинкиназы Abl. Он оставался эффективным до тех пор, пока не мутировал остаток треонина (Thr) на изолейцин (Ile) в положении 315 (T³¹⁵I). Вам предстоит разобраться, как повлияла такая мутация на эффективность препарата и рассмотреть, как влияет рН на связывание ЛВ с мишенью.

Результаты молекулярного докинга (молекулярный докинг — это метод компьютерного моделирования, который предсказывает взаимное положение, ориентацию и конформации двух молекул) ЛВ к нативной тирозинкиназе Abl и мутированной представлены в Табл. 1 и Рис. 2, 3.

Табл. 1. Результаты молекулярного докинга ЛВ по отношению к тирозинкиназе до мутации и после мутации

Мишень	Энергия связывания, ккал/моль
До мутации	–10,9
После мутации	–8,4

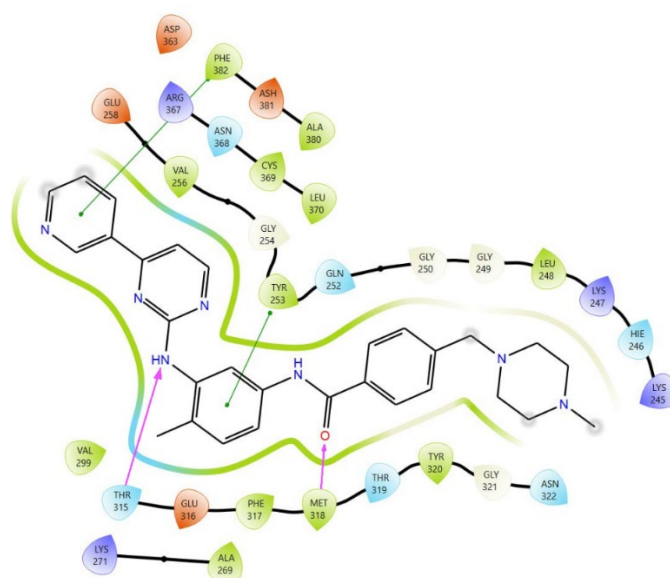


Рис. 2. 2D визуализация взаимодействий ЛВ-мишень до мутации при рН = 7,0.

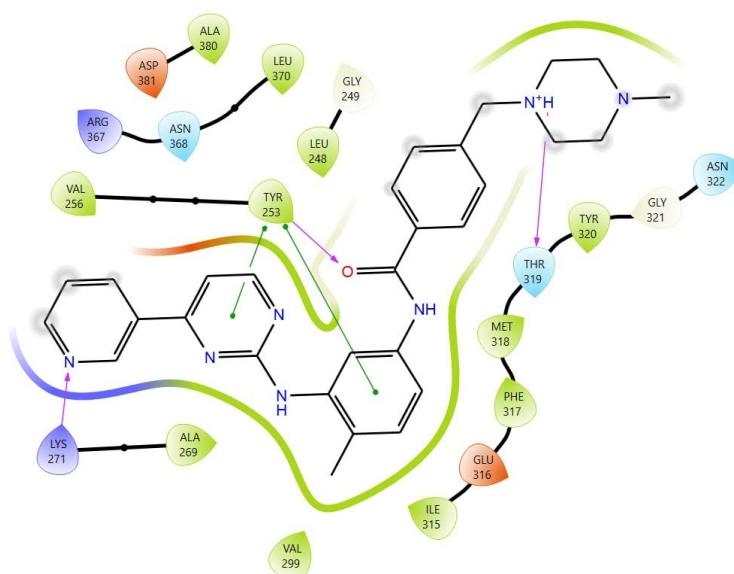


Рис. 3. 2D визуализация взаимодействий ЛВ-мишень после мутации при рН = 7,0.

Задания:

1. Определите, какая ионная форма Thr и Ile является преобладающей при рН 1.0, 4.0, 9.6 и 12.0. Поясните свой ответ, представьте структурные формулы ионных форм. Для треонина $pK_{a1}(-COOH) = 2,63$, $pK_{a2}(-NH_3^+) = 10,43$. Для изолейцина $pK_{a1}(-COOH) = 2,32$, $pK_{a2}(-NH_3^+) = 9,76$.
2. Предположите, из-за чего энергия связывания иматиниба изменяется в результате мутации (T^{315I}). Какие межмолекулярные взаимодействия реализуются между ЛВ и аминокислотами мишени до и после мутации? Назовите эти функциональные группы.

3. Перед Вами результаты молекулярного докинга ЛВ по отношению к нативной и мутированной тирозинкиназе Abl при разном pH: 1.0, 4.0, 9.6 и 12.0 (Табл. 2). Проанализируйте и предположите, с чем связано такое различие в энергии связывания при разных pH. Одинаково ли изменяется энергия связывания в зависимости от pH для белка до и после мутации?

Табл. 2. Результаты молекулярного докинга ЛВ по отношению к тирозинкиназе до и после мутации в зависимости от pH

Мишень/pH	Энергия связывания, ккал/моль			
	1.0	4.0	9.6	12.0
До мутации	-10.5	-10.7	-11.0	-11.0
После мутации	-9.6	-8.6	-6.8	-6.8

Примечание. На рисунках 2 и 3 показаны межмолекулярные взаимодействия разной природы. Используйте свои представления о межмолекулярных взаимодействиях (водородные связи, взаимодействия ароматических систем) при ответе на вопросы задачи.

Решение:

1. Диаграмма ионных форм для треонина и изолейцина представлена ниже:

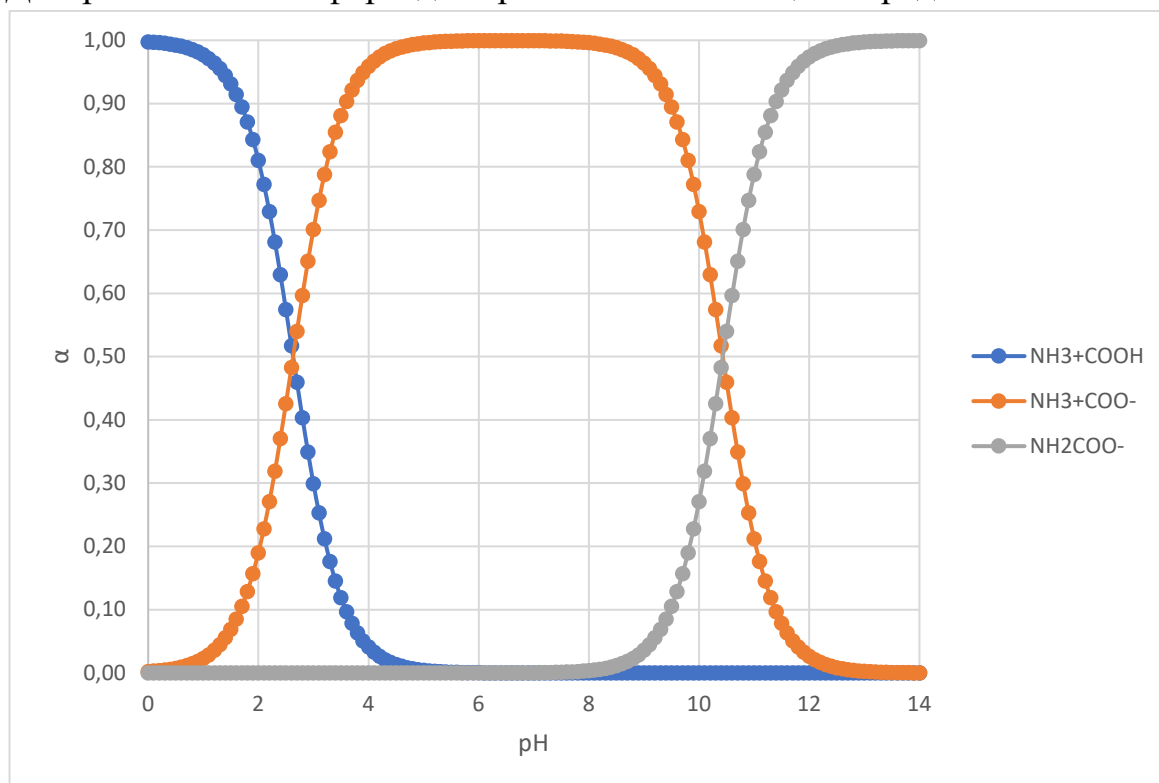


Рис. 4. Зависимость мольных долей ионных форм треонина в зависимости от pH.

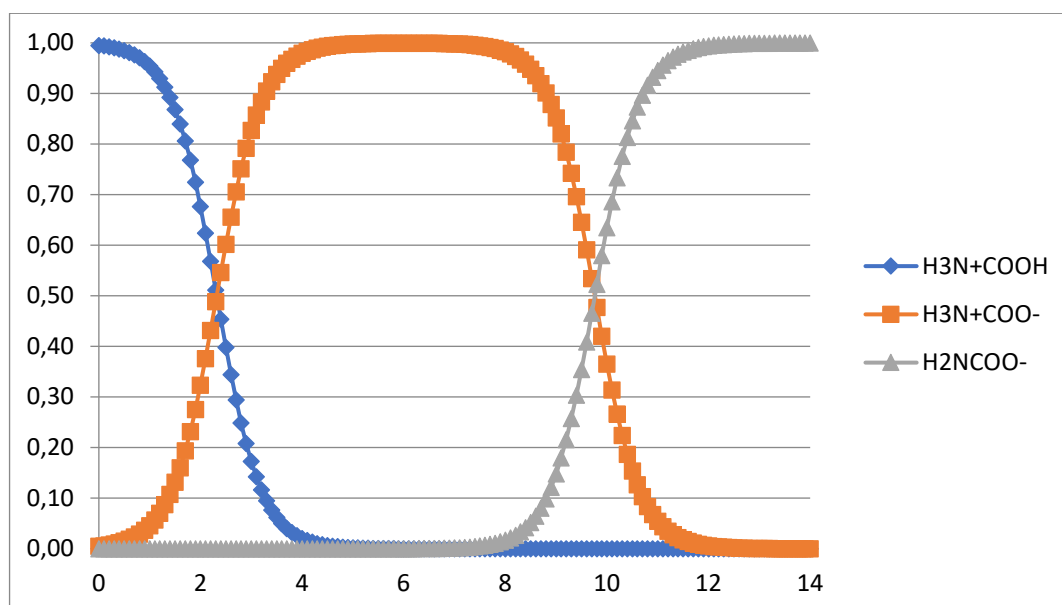
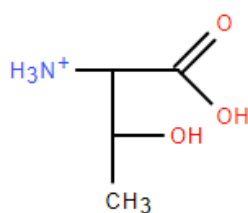
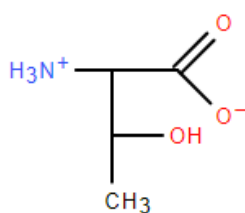


Рис. 5. Зависимость мольных долей ионных форм изолейцина в зависимости от pH.

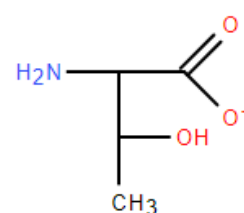
Основные ионные формы треонина:



1

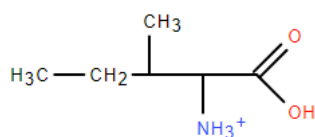


2

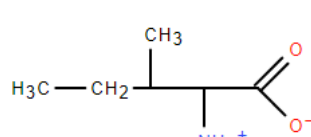


3

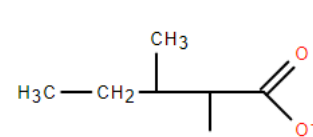
Основные ионные формы изолейцина:



1



2



3

Ответ можно дать и без диаграммы, посмотрев на константы диссоциации и вспомнив, что аминокислоты являются амфолитами.

Преобладающие ионные формы треонина и изолейцина в зависимости от pH представлены ниже.

Аминокислота/pH	1,0	4,0	9,6	12,0
Thr	1-ая	2-ая	2-ая	3-я
Ile	1-ая	2-ая	2-ая	3-я

2. В результате мутации T³¹⁵I боковой фрагмент в треонине оказывается заменённым на углеводородный радикал изолейцина и вследствие этого, этот

участок становится неполярным. Из-за этого изменяется энергия связывания ЛВ с мишенью.

В случае с белком до мутации ЛВ образует π - π -стекинг между ароматической системой фенилаланина 382 с пиридином и тирозин 253 с фрагментом бензольного кольца. А также водородные связи между треонином 315 и аминогруппой, метионином 318 и атомом кислорода карбонильной группы.

В случае с белком после мутации ЛВ образует π - π -стекинг между ароматической системой тирозина 253 и фрагментами бензола и пиримидина. А также водородные связи между атомом азота пиридина и лизина 271, карбонильной группой и тирозином 253, фрагментом пиперазина и треонином 319.

3. Рассмотрим влияние рН на энергию связывания ЛВ с мишенью до мутации. При увеличении рН энергия связывания возрастает, но не сильно. Вероятнее всего, это связано с тем, что гидроксильная группа в треонине практически не диссоциирует и водородная связь остается во всем исследуемом диапазоне рН. Теперь рассмотрим влияние рН на энергию связывания ЛВ с мишенью после мутации. При увеличении рН энергия связывания уменьшается и выходит на плато. Это связано с тем, что изолейцин является незаряженной аминокислотой, которая не образует водородную связь с ЛВ. В результате преобладают силы отталкивания между остатком изолейцина и молекулой ЛВ.

Разбалловка:

1. Указание ионных форм треонина и изолейцина — по 5 баллов (всего 10 баллов).
2. Ответ на п. 2 — 5 баллов.
3. Ответ на п. 3 — 5 баллов.

Задача 2

Диоксид кремния, в особенности пористый, является многообещающим материалом в области адресной доставки лекарственных веществ. К его преимуществам для выполнения носителя лекарственных препаратов относят низкую токсичность, высокую биосовместимость и возможность модификации поверхности. Последнее свойство заключается в ковалентном связывании веществ-модификаторов, которые расширяют спектр его свойств и сфер применения.

В недавнем исследовании авторы смогли синтезировать конъюгат (искусственно синтезированная гибридная молекула, в которой соединены две молекулы с разными свойствами) на основе пористого диоксида кремния и фолиевой кислоты (фолиевая кислота является вектором, который распознает именно опухолевые клетки) для адресной доставки такого цитостатического

препарата, как доксорубин. Для этого они синтезировали аминированный диоксид кремния ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), на поверхности которого находятся аминогруппы, и затем связали фолиевую кислоту (FA) с аминогруппой и получили целевой продукт ($\text{SiO}_2\text{-NH-FA}$).

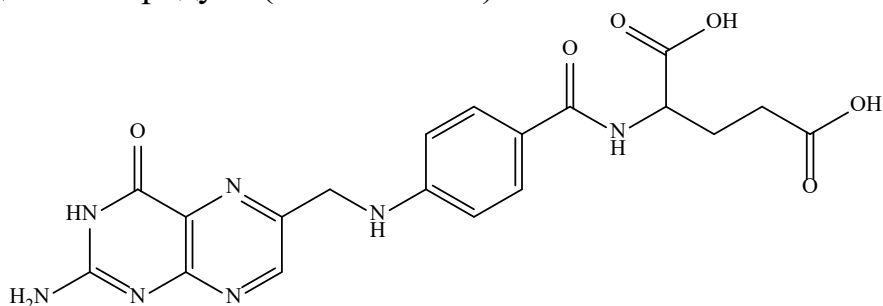


Рис. 1. Структурная формула FA.

Исходный диоксид кремния исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) и методом низкотемпературной адсорбцией азота (НТА). На графике ТГА были два пика убыли массы: 0,3975 мг при 120 °С и 0,1661 мг при 1100 °С. Исходная масса диоксида кремния перед ТГА составила 14,2000 мг. С помощью метода НТА была определена площадь поверхности диоксида кремния, которая составила 312,6 м²/г.

Для синтеза $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ авторы взяли 5,0 г исходного диоксида кремния и модифицирующий агент — 3-аминопропилтриэтоксисилан (APTES) в избытке. Для определения содержания аминогрупп на $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ взяли навеску 0,1245 г, добавили 10 мл 0,01 Н HCl, инкубировали 20 минут при комнатной температуре с перемешиванием, затем отфильтровали и промыли осадок. Фильтрат оттитровали 0,01 Н раствором гидроксида натрия объёмом 1,9 мл до появления слабо-розовой окраски фенолфталеина.

Для синтеза $\text{SiO}_2\text{-NH-FA}$ было принято решение модифицировать 0,3 % аминогрупп с помощью фолиевой кислоты. Для этого взяли навеску 1,00 г $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ и проводили ковалентное связывание с фолиевой кислотой по карбоксильной группе с образованием амида карбодиимидным методом. Для загрузки доксорубином исследовали его адсорбцию на $\text{SiO}_2\text{-NH-FA}$. Оказалось, что адсорбция цитостатика подчиняется модели полимолекулярной адсорбции и значение его максимальной адсорбции составило 0,92 ммоль/г.

Задания:

1. Каким продуктам и процессам отвечают пики на графике ТГА? Какой из них отвечает адсорбированной воде, а какой реакции конденсации силанольных групп? Определите массовую долю (в процентах) адсорбированной воды и концентрацию силанольных групп (в ммоль/г и мкмоль/м²) в исходном диоксиде кремния.

2. Почему для определения содержания аминокрупп использовали раствор соляной кислоты и гидроксида натрия? Какой это тип титрования? Приведите схему реакции титрования. Определите содержание аминокрупп в $\text{SiO}_2\text{--NH}_2$ в ммоль/г.

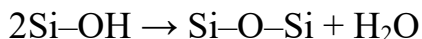
3. В каком соотношении реагирует APTES с диоксидом кремния и какая схема реакции? Назовите тип механизма реакции?

4. Сколько мг фолиевой кислоты нужно взять для модификации 0,3 % аминокрупп на $\text{SiO}_2\text{--NH}_2$ в эксперименте? Поясните, какая карбоксильная группа молекулы фолиевой кислоты участвует в реакции? Почему карбоксильную группу подвергают модификации? Какими ещё двумя методами можно активировать карбоксильную группу?

5. Определите степень загрузки (в процентах) доксорубина в конъюгате (отношение массы вещества к массе конъюгата). Молярная масса доксорубин гидрохлорида 543,525 г/моль.

Решение:

1. Пористый диоксид кремния обладает высокой гигроскопичностью и легко впитывает воду из воздуха, поэтому первый пик отвечает испарению адсорбированной воды. Силанольные группы при температуре выше 1000 °C способны вступать друг с другом в реакцию конденсации с образованием силоксановой группы:



Поэтому второй пик отвечает испарению воды, образованной в результате этой реакции. Массовая доля адсорбированной воды:

$$w = 0,3975 \cdot 100\% / 14,2000 = 2,8 \%$$

$$n(\text{Si--OH}) = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$$

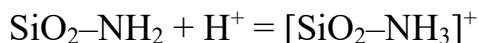
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,1661 / (18 \cdot 1000) = 9,23 \text{ мкмоль}$$

$$n(\text{Si--OH}) = 18,46 \text{ мкмоль}$$

$$n(\text{Si--OH}) = 18,46 \text{ мкмоль} / 14,2 \text{ мг} = 1,3 \text{ ммоль/г}$$

$$n(\text{Si--OH}) = 1,3 / 312,6 = 4,2 \text{ мкмоль/м}^2$$

2. APTES содержит фрагмент 1-аминопропана, следовательно, это производное амина, который обладает основными свойствами. Аминогруппа вступает в реакцию с соляной кислотой с образованием соли аммония. Избыток соляной кислоты оттитровывается гидроксидом натрия в присутствии фенолфталеина до появления слабо-розовой окраски. Это обратное титрование.



Тогда концентрация аминокрупп (ммоль/г) равна:

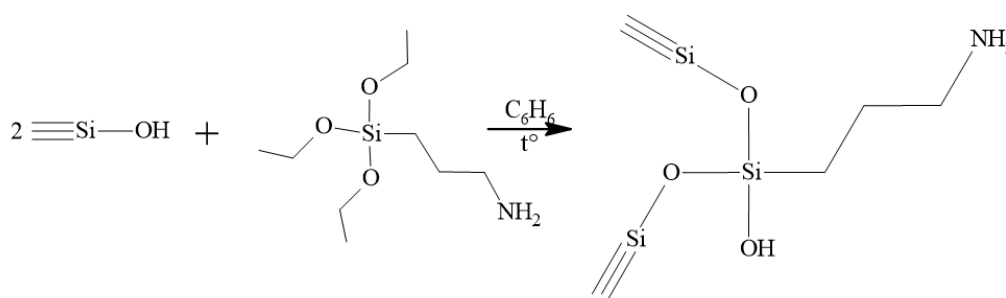
$$C(-NH_2) = \frac{V_{HCl} C_{HCl} - V_{NaOH} C_{NaOH}}{m(SiO_2 - NH_2)}$$

$$C(-NH_2) = \frac{(10 - 1,9) \cdot 0,01}{0,1245} = 0,65 \text{ ммоль/г}$$

3. Отношение количества молей силанольных групп к числу молей аминогрупп равно:

$$1,3 / 0,65 = 2,$$

следовательно, реакция между APTES (взят в избытке по условию) и силанольными группами происходит бифункционально. Схема реакции взаимодействия силанольных групп диоксида кремния с APTES выглядит следующим образом:



Это тип реакции называется электрофильное замещение с кремнийорганическими соединениями.

4. Число молей аминогрупп, чтобы модифицировать фолиевой кислотой:

$$n(-NH_2) = 0,65 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00 \cdot 0,3 / 100 \% = 1,95 \text{ мкмоль}$$

Реакция между производным фолиевой кислоты, полученным карбодимидным методом и аминогруппой происходит в эквивалентном соотношении 1:1, тогда:

$$m(FA) = 1,95 \cdot 10^{-6} \cdot 441 = 0,86 \text{ мг}$$

В реакции участвует γ -карбоксильная группа, так как она наиболее реакционноспособная, чем α -карбоксильная группа, из-за эффектов сопряжения.

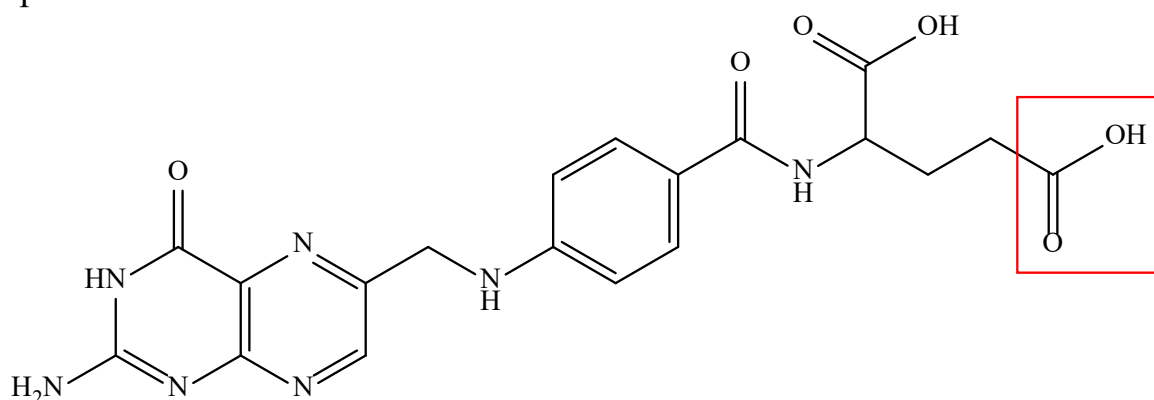
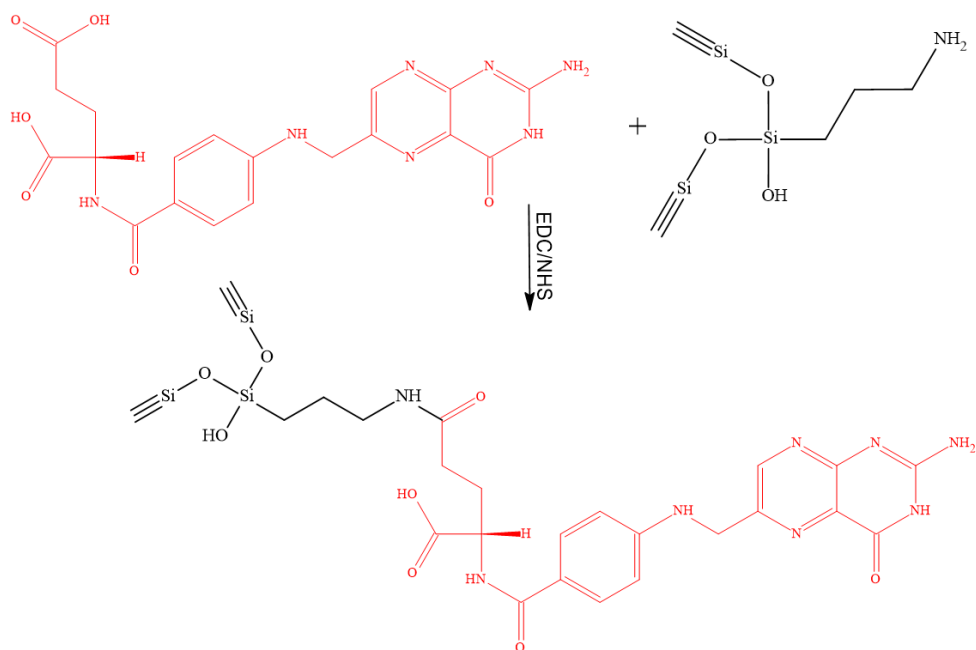


Схема реакции образования амида:



Свободная карбоксильная группа плохо вступает в реакцию с аминогруппой с образованием амидной связи, поэтому карбоксильную группу активируют разными методами. Например, карбодииимидным методом, через образование хлорангидрида, сложного эфира и другими методами.

5. Чтобы определить степень загрузки конъюгата доксорубицином нужно определить сколько грамм доксорубицина адсорбировалось на грамм конъюгата. Для этого нужно умножить молярную массу доксорубицина (не гидрохлорида) на максимальную адсорбцию цитостатика:

$$w(\text{Dox}) = 0,92 \cdot 10^{-3} \cdot (543,525 - 36,5) = 46,6\%$$

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 4 балла.
2. Решение п. 2 — 4 балла.
3. Решение п. 3 — 4 балла.
4. Решение п. 4 — 4 балла.
5. Решение п. 5 — 4 балла.

Задача 3

Ядерные реакции лежат в основе мироздания. Они происходят повсюду. Внутри солнца происходит протон-протонный цикл («горение водорода»), который заключается в образовании гелия из водорода. Первая стадия цикла — слияние двух протонов с образованием дейтерия, позитрона и электронного нейтрино. Затем дейтрон сливается с протоном с образованием нуклида **X** и гамма-излучения. Два нуклида **X** приводят к образованию гелия-4 и двух протонов, которые вступают в новые ядерные превращения.

Также, продукты радиоактивного распада используют в датировании очень старых археологических раскопок. Для этого они определяют содержание

изотопа **Y**, который претерпевает β -распад с образованием изотопа азота ^{14}N . Например, в объекте **A** содержание изотопа **Y** от исходного количества составило 17,5 %, а в объекте **B** — 25%.

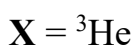
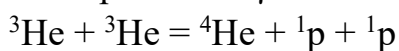
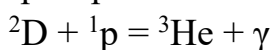
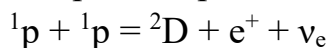
Помимо радиоактивного распада, описываемого одной реакцией, радиоактивные изотопы способны распадаться параллельно по нескольким направлениям. Например, изотоп калия ^{40}K претерпевает превращения с захватом электрона с образованием изотопа **C** и β -распад с образованием изотопа **D**. Период полураспада ^{40}K по первому направлению $1,300 \cdot 10^9$ лет, а по второму направлению $1,444 \cdot 10^8$ лет. Массовое отношение изотопов $^{40}\text{K}:\text{C}:\text{D}$ равно 8:3:30, если известно, что весь изотоп **D** в минерале образовался не в результате радиоактивного распада.

Задания:

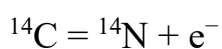
1. Напишите все уравнения ядерных превращений в протон-протонном цикле, определите изотоп **X**.
2. Определите возраст объектов **A** и **B** по распаду изотопа **Y**, напишите уравнение распада изотопа **Y** и определите этот изотоп. Период полураспада изотопа **Y** равняется 5700 лет.
3. Определите изотопы **C** и **D**, напишите уравнения распада **C** и **D**. Определите возраст объекта с учётом, что константа скорости распада ^{40}K по обоим направлениям равна сумме констант скоростей.

Решение:

1. Протон-протонный цикл:



2. $\text{Y} = ^{14}\text{C}$



$$N = N_0 \cdot 2^{-t/T}$$

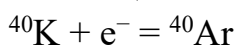
$$\ln(N_0 / N) = t \cdot \ln 2 / T_{1/2}$$

$$t = \ln(N_0 / N) \cdot T_{1/2} / \ln 2$$

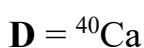
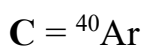
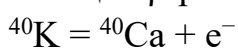
$$\text{Возраст объекта A: } t = \ln(100 / 17,5) \cdot 5700 / \ln(2) = 14333 \text{ лет}$$

$$\text{Возраст объекта B: } t = \ln(100 / 25) \cdot 5700 / \ln(2) = 11400 \text{ лет}$$

3. Реакция захвата электрона ^{40}K :



Реакция β -распада ^{40}K :



Посмотрим на соотношение периодов полураспада каждой реакции:

$$1,300 \cdot 10^9 / 1,444 \cdot 10^8 \approx 9$$

Также известно, что

$$k = \ln 2 / T_{1/2}$$

Рассмотрим общую схему реакции:

	K	Ar	Ca
$t = 0$	a_0	0	0
t	$a_0 - x - y$	x	y

Тогда отношение констант скоростей распада:

$$y / x = 9$$

$$y = 9x$$

То есть, на 10 молей ^{40}K приходится 9 молей ^{40}Ca и 1 моль ^{40}Ar

Тогда:

$$x = 3/40$$

$$y = 9 \cdot 3/40$$

$$a_0 = 8/40 + 3/40 + 9 \cdot 3/40 = 38/40$$

$$k = k_1 + k_2$$

$$k = \ln 2 / 1,300 \cdot 10^9 + \ln 2 / 1,444 \cdot 10^8 = 5,3 \cdot 10^{-9}$$

$$kt = \ln(a_0 / a_0 - x - y)$$

$$t = \ln(38 / 8) / 5,3 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^8 \text{ лет}$$

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 6 баллов.

2. Решение п. 2 — 7 баллов

3. Решение п. 3. — 7 баллов.

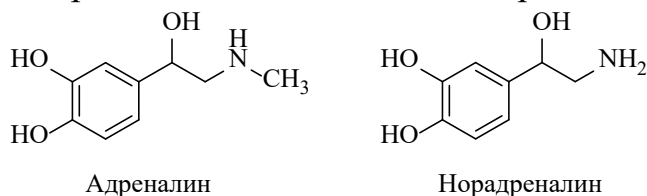
Задача 4

Гормоны являются физиологически активными веществами, которые вырабатываются в специализированных клетках желёз внутренней секреции и оказывают регулирующее влияние на обмен веществ и физиологические функции. В медицине используют в качестве лекарственных препаратов природные или полученные синтетическим путём гормональные вещества или их аналоги. Например, адренергические препараты — соединения, которые частично или полностью повторяют эффекты адреналина (эпинефрина), норадреналина (нефрина) и дофамина и вызывают физиологический ответ, сходный с активацией симпатической нервной системы (симпатомиметики). Адренергические препараты имеют широкий спектр активности и применяются в терапевтической практике из-за способности оказывать

воздействие на сердечно-сосудистую систему, вызывать бронхолитический эффект, стимулировать центральную нервную систему и др.

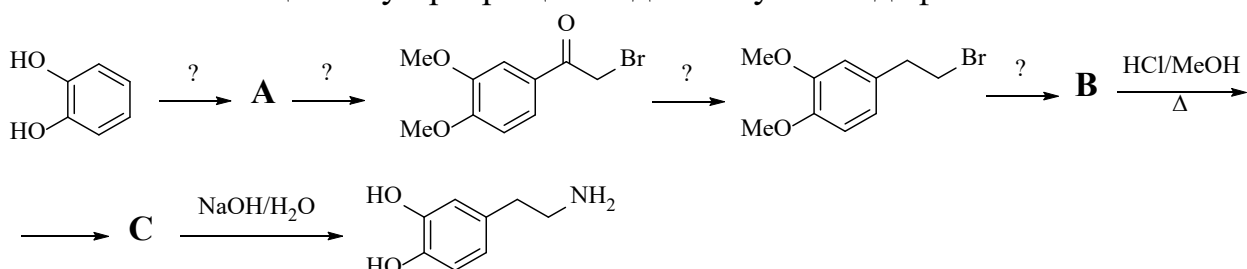
Задания:

1. Используя в качестве прекурсоров пирокатехин, уксусную кислоту и другие доступные реактивы, предложите метод синтеза адреналина и норадреналина:

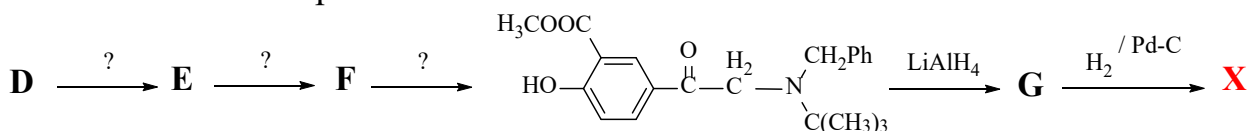


2. Предложите метод синтеза норадреналина, используя в качестве исходного реагента 3,4-дигидроксibenзальдегид

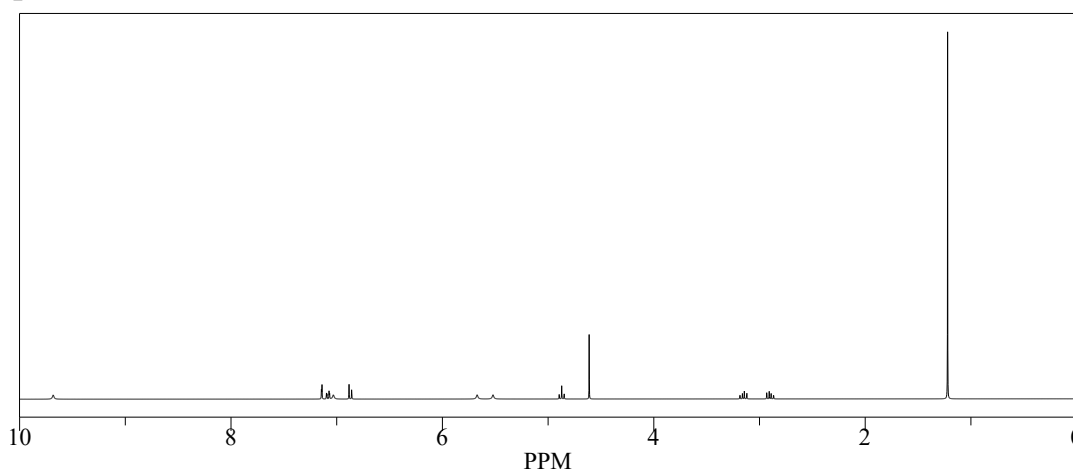
3. Восстановите цепочку превращений для получения дофамина.



4. Восстановите схему синтеза из салициловой кислоты вещества **X**, которое является агонистом β_2 -адренорецепторов и широко используется при острой и хронической бронхиальной астме и других заболеваниях дыхательных путей. Расшифруйте структуру целевого соединения, используя в том числе данные 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

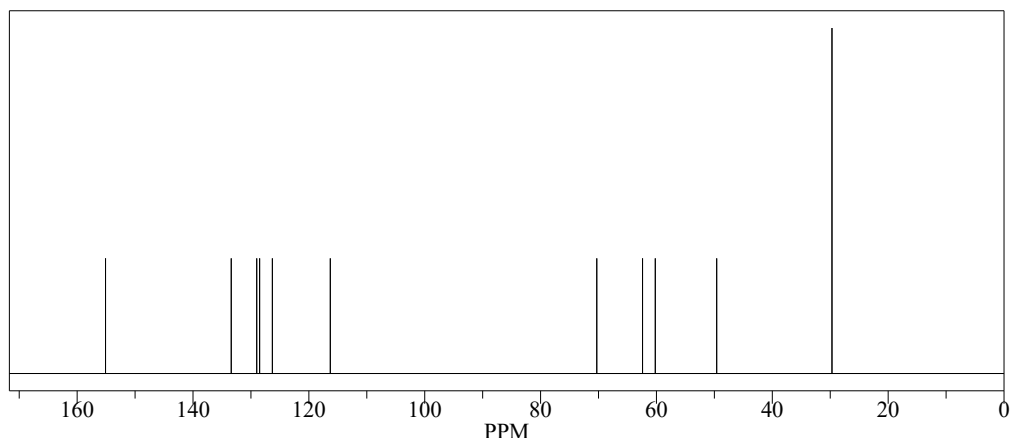


Спектр 1H ЯМР:



9H – 1.2 м.д.; 2H – 2.9, 3.15 м.д.; 2H – 4.6 м.д.; 1H – 4.9 м.д.; 1H – 5.5 м.д.; 1H – 5.7 м.д.; 1H – 6.9 м.д.; 1H – 7.0 м.д.; 1H – 7.1 м.д.; 1H – 7.2 м.д.; 1H – 9.7 м.д.

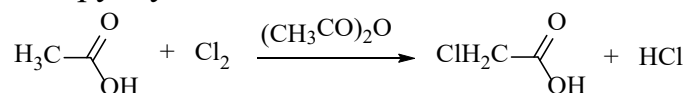
Спектр ^{13}C ЯМР:



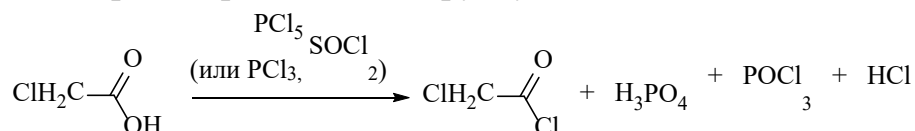
Решение:

1. Синтез адреналина:

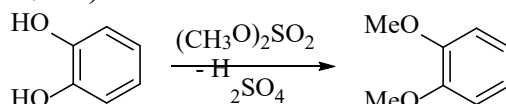
а) получение монохлоруксусной кислоты:



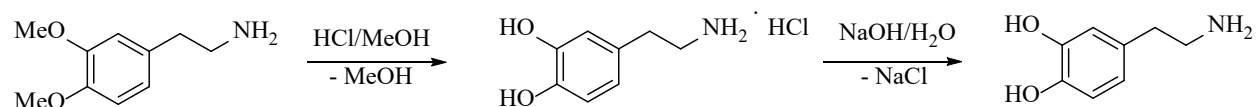
б) получение хлорангидрида монохлоруксусной кислоты:



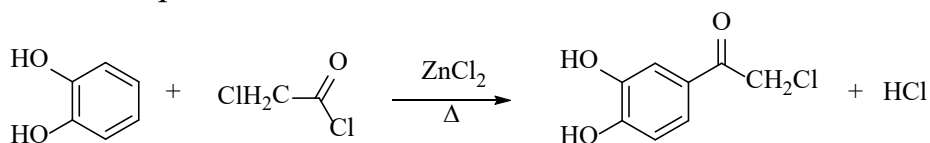
в) метилирование пирокатехина (так как возможно провести прямое ацилирование многоатомных фенолов в присутствии кислот Льюиса, данная стадия может быть опущена):



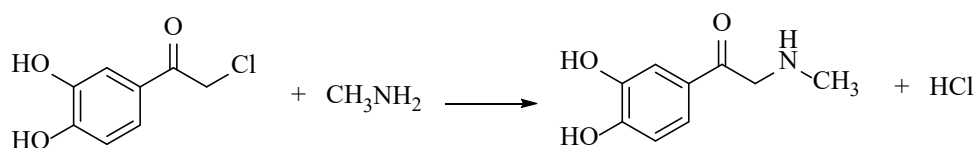
г) в данном случае на последней стадии проводят удаление защитных метокси-групп:



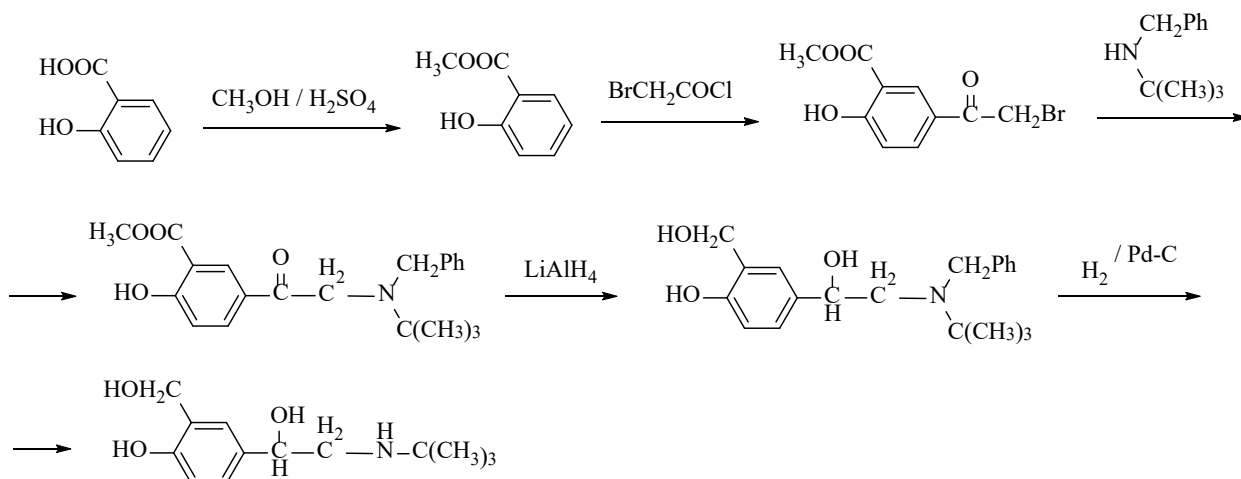
д) ацилирование пирокатехина:



е) реакция с метиламином:



ж) восстановление кетогруппы:



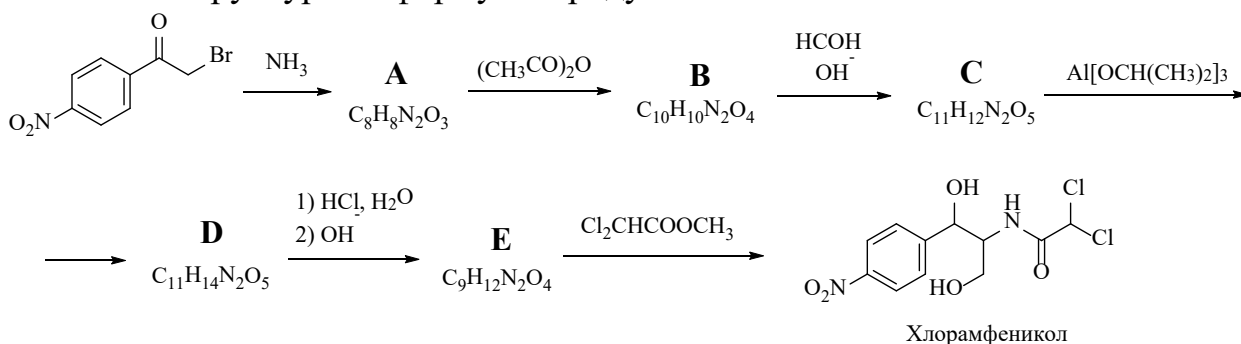
Альбутерол

Разбалловка:

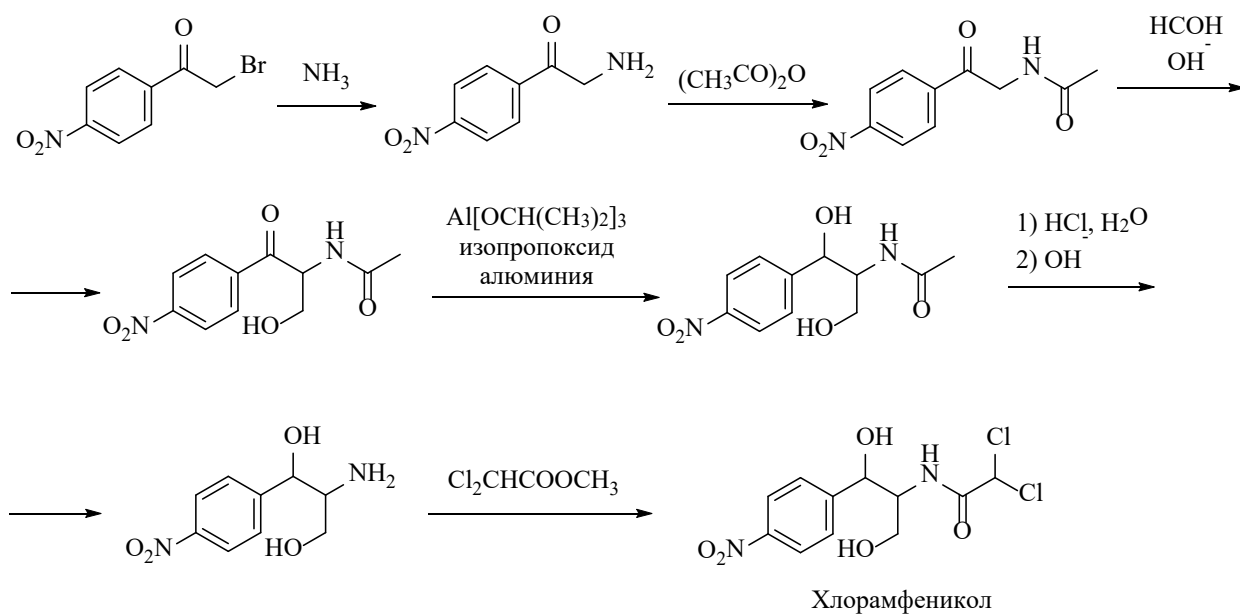
1. Решение п. 1 — 5 баллов.
2. Решение п. 2 — 5 баллов.
3. Решение п. 3 — 5 баллов.
4. Решение п. 4 — 5 баллов.

Задача 5

Хлорамфеникол — это антибиотик широкого спектра действия. Механизм противомикробного действия связан с нарушением синтеза белка в микробной клетке на стадии переноса аминокислот тРНК на рибосомы. Восстановите схему синтеза хлорамфеникола из 2-бром-1-(4-нитрофенил)этан-1-она. Напишите структурные формулы продуктов А–Е.



Решение:



Разбалловка:

1. Написание структурных формул **А–Е** — по 4 балла (всего 20 баллов).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ерёмин В. В., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В. и др. Химия 10 класс (профильный уровень). М.: Дрофа, 2008.
2. Ерёмина Е. А., Рыжова О. Н. Справочник школьника по химии. М.: Экзамен, 2006.
3. Кузьменко Н. Е., Ерёмин В. В., Попков В. А. Начала химии. Современный курс для поступающих в ВУЗы. 9-е изд., перераб. и доп. М.: Экзамен, 2005.
4. Кузьменко Н. Е., Ерёмин В. В. 2500 задач по химии с решениями (для поступающих в вузы). М.: ОНИКС 21 век; Мир и образование, 2002.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: уч. пособие для вузов. 3-е изд., испр. М.: Химия, 2000.
6. Школьные олимпиады СПбГУ 2020. Химия: учеб.-метод. пособие / под ред. В. Д. Хрипуна. — СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2020.
7. Карцова А. А., Лёвкин А. Н. Химия: 10 класс: уч. пособие для учащихся общеобразовательных организаций (углублённый уровень). М.: Вентана-Граф, 2016.