

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет
имени академика И. П. Павлова»
Министерства здравоохранения Российской Федерации**

Кафедра общей и биоорганической химии

**ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
ПСПбГМУ им. И. П. ПАВЛОВА
(2025/2026 учебный год)**

Учебно-методическое пособие



**Санкт-Петербург
РИЦ ПСПбГМУ
2026**

УДК 54:371.27:378.61 (470-23) (075.5)

ББК 24 +74.200.58я7

О-54

Составители:

*С. В. Агеев, А. А. Алексеев, Г. М. Бердичевский, А. Е. Градов, К. М. Ляпишев,
А. С. Мерещенко, Б. В. Папонов, Е. А. Попова, А. В. Протас, К. Н. Семёнов
(ответственный редактор), О. В. Стефанова, В. Д. Хрипун, В. В. Шаройко,
Г. О. Юрьев*

Рецензент:

канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии
Института химии СПбГУ *М. Ю. Скрипкин*

Пособие утверждено на заседании цикловой методической комиссии по медико-биологическим дисциплинам. Протокол № 4 от 24.04.2026 г.

О-54 Олимпиада школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2025/2026 учебный год): учеб.-метод. пособие / под ред. К. Н. Семёнова. – СПб.: РИЦ ПСПбГМУ, 2026. – 96 с.

ISBN 978-5-00259-154-1

Пособие посвящено разбору заданий отборочного и заключительного этапов Олимпиады школьников по химии ПСПбГМУ им. И. П. Павлова (2025/2026 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 978-5-00259-154-1

© РИЦ ПСПбГМУ, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА	11
8 класс.....	11
Задача 1	11
Задача 2.....	12
Задача 3.....	13
Задача 4.....	13
Задача 5.....	14
9 класс.....	16
Задача 1	16
Задача 2.....	18
Задача 3.....	19
Задача 4.....	20
Задача 5.....	21
10 класс.....	22
Задача 1	22
Задача 2.....	24
Задача 3.....	26
Задача 4.....	28
Задача 5.....	29
11 класс.....	31
Задача 1	31
Задача 2.....	32
Задача 3.....	33
Задача 4.....	35
Задача 5.....	36
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА.....	38
8 класс.....	38
Задача 1	38
Задача 2.....	39
Задача 3.....	41
Задача 4.....	42

<i>9 класс</i>	45
Задача 1	45
Задача 2	47
Задача 3	49
Задача 4	51
<i>10 класс</i>	53
Задача 1	53
Задача 2	55
Задача 3	58
Задача 4	61
Задача 5	64
<i>11 класс</i>	69
Задача 1	69
Задача 2	73
Задача 3	76
Задача 4	80
Задача 5	83
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 составляющая профориентационной работы со школьниками — 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 2025–2026 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 ионники 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., профессор 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, профессор, 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 биорганической химии Университета Е. А. Попова.

Организатором Олимпиады по химии является одна из старейших кафедр Университета — кафедра общей и биорганической 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.

Участниками Олимпиады стали учащиеся 8–11 классов, при этом процент участников из невыпускных классов составил 61 % для отборочного этапа и 46 % для заключительного (рис. 1).

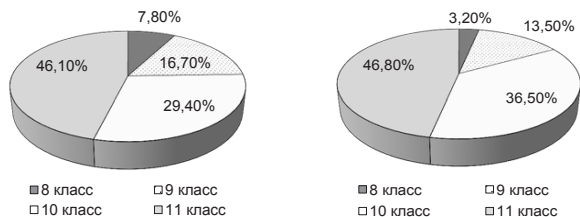


Рис. 1. Распределение участников отборочного (слева) и заключительного (справа) этапов Олимпиады по классам

В 2025–2026 учебном году в отборочном этапе Олимпиаде приняло участие 514 человек из 64 регионов России и 8 иностранных государств (Ирана, Китая, Приднестровья, Беларуси, Казахстана, Таджикистана, Узбекистана и Украины) (рис. 2).

В заключительный этап Олимпиады прошли 310 человек (60,3 %). Площадками для проведения заключительного этапа стали ПСПбГМУ им. И. П. Павлова, МАОУ Лицей № 93 (Тюмень), МБОУ Гимназия № 1 (Нижне-



Рис. 2. География участников отборочного этапа Олимпиады

вартовск), ГАОУ СО Гимназия № 1 (Саратов), МАОУ Гимназия № 3 (Новосибирск), МАОУ Гимназия № 4 (Стерлитамак), МБОУ Гимназия № 97 (Елец), ГБОУ АО Инженерная школа (Астрахань), Клуб одарённых детей «Матрица» (Краснодар), МБОУ Лицей № 10 (Белгород), МАОУ Лицей № 14 (Тамбов), МБОУ Лицей № 15 (Ставрополь), МБОУ Лицей № 2 (Чебоксары), МБОУ Лицей № 35 (Новокузнецк), МАОУ Лицей № 88 (Екатеринбург), МАОУ Лицей ИГУ (Иркутск), ОГАОУ Лицей ядерных технологий (Димитровград), МБОУ СОШ с УИОП № 13 (Воронеж), МБОУ ЦО № 38 (Тула), РУДН (Москва), МБОУ СОШ № 10 (Красноярск), МАОУ СОШ № 146 (Пермь), МБОУ СОШ № 2 (Мамедкала), МБОУ СОШ № 3 (Семикаракорск), МБОУ СОШ № 40 (Киров), ГБОУ СОШ № 5 (Назрань), МБОУ СОШ № 7 (Корзуново), МБОУ Средняя школа № 7 (Мценск), МБОУ СОШ № 91 (Ижевск), ГОУ ЯО Средняя школа № 33 (Ярославль), МБОУ Школа № 3 (Рязань). Победителем Олимпиады (диплом I степени) стал 1 человек, призёрами — 7 человек, из них дипломом II степени были награждены 2 человека, III степени — 5 человек. Стоит отметить, что победителями и призёрами Олимпиады стали учащиеся из различных регионов России: Самарской области, Республики Башкортостан, Республики Мордовия и Республики Ингушетия. Кроме того, победителями и призёрами стали двое участников из Таджикистана, по одному участнику из Беларуси и Казахстана, что даёт им право поступления в наш Университет 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 % 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 (2025–2026 учебный год)

10 класс

1. Опритов Григорий Львович (Самарская область) — диплом III степени.
2. Стенина Варвара Романовна (Республика Мордовия) — диплом III степени.

11 класс

1. Пиримкулов Примкул Алишерович (Республика Таджикистан) — диплом I степени.
2. Муйдинов Мухаммадрасул Жамшедович (Республика Таджикистан) — диплом II степени.
3. Яндиев Ислам Ибрагимович (Республика Ингушетия) — диплом II степени.

4. Каримов Тимур Римович (Республика Башкортостан) — диплом III степени.
5. Симченко Алина Дмитриевна (Республика Беларусь) — диплом III степени.
6. Прорешина Регина Сергеевна (Республика Казахстан) — диплом III степени.



Рис. 3. Участники церемонии награждения 28 марта 2026 года
в ПСПбГМУ им. И. П. Павлова

ЗАДАНИЯ ОТБОРОЧНОГО ЭТАПА

8 КЛАСС

Задача 1

Одно из широко известных слабительных средств — глауберова соль — является кристаллогидратом. Массовые доли элементов в соли составляют: $w(\text{Na}) = 14,29\%$, $w(\text{H}) = 6,21\%$, $w(\text{S}) = 9,94\%$. Другим направлением применения глауберовой соли является нейтрализация отравления растворимыми солями одного тяжёлого металла, при приёме данного антидота образуется осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах и содержащий 27,46 % кислорода по массе. Также глауберова соль является термически неустойчивой, то есть разлагается при нагревании.

1. Определите брутто-формулу глауберовой соли. Подтвердите её расчётом.
2. Определите упомянутый тяжёлый металл, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции глауберовой соли с любой растворимой солью этого металла.
3. Для приготовления раствора взяли 30 г глауберовой соли и растворили в 250 мл воды. Найдите массовую долю катионов натрия в полученном растворе.
4. Рассчитайте молярную концентрацию (моль/л) катионов натрия в полученном растворе, считая, что объём раствора при растворении соли не меняется.

Решение:

1. Рассчитаем состав глауберовой соли.

Массовая доля кислорода: $100 - 14,29 - 6,21 - 9,94 = 69,56\%$.

$\text{Na:H:S:O} = 14,29/23 : 6,21/1 : 9,94/32 : 69,56/16 = 0,6213:6,21:0,3106:4,348 = 2:20:1:14$. $\text{Na}_2\text{H}_{20}\text{SO}_{14}$.

2. Реакция выпадения нерастворимого в кислотах и щелочах осадка с солями бария намекает на то, что глауберова соль — сульфат. А то, что просят найти массовую долю безводной соли — что это кристаллогидрат. Из этих данных можно предположить формулу глауберовой соли: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Реакция с солью бария: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$

3. Найдём массовую долю соли в кристаллогидрате: $142 / 322 = 0,4410$.

Масса раствора $30 + 250 = 280$ г.

Масса безводной соли $30 \cdot 0,441 = 13,23$ г.

Массовая доля безводной соли в растворе: $13,23 / 280 = 0,0473 = 4,73\%$.

Найдём количество вещества безводной соли: $13,23 / 142 = 0,0932$ моль, тогда молярная концентрация $0,0932 / 0,25 = 0,373$ моль/л, а молярная концентрация ионов натрия — 0,746 моль/л.

Разбалловка:

1. Расчёт брутто-формулы — 5 баллов.
 2. Написание реакции с солью бария — 5 баллов.
 3. Расчёт массовой доли соли — 5 баллов.
 4. Расчёт молярной концентрации ионов натрия — 5 баллов.
- Итого: 20 баллов.

Задача 2

Смесь закиси азота и кислорода используется в анестезиологии для ингаляционной анестезии при хирургических вмешательствах, гинекологических операциях, а также для обезболивания родов. Вычислите объёмные доли закиси азота и кислорода в их смеси, содержащей $2,515 \cdot 10^{24}$ электронов, если общий объём приготовленной газовой смеси равен 4,5 л (н. у.).

Решение:

1. Число электронов в одной молекуле N_2O : $7 \cdot 2 + 8 = 22$

Число электронов в одной молекуле O_2 : $8 \cdot 2 = 16$

2. $n(\text{смеси газов}) = \frac{V}{V_m} = \frac{4,5}{22,4} = 0,2 \text{ моль}$

$$n(\text{электронов в смеси}) = \frac{N}{N_A} = \frac{2,515 \cdot 10^{24}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,18 \text{ моль}$$

3. Пусть в смеси x моль N_2O и y моль O_2 . Тогда можем составить систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 0,2, \\ 22x + 16y = 4,18. \end{cases}$$

Откуда $x = 0,163$ моль, $y = 0,037$ моль.

$n(N_2O) = 0,163$ моль, $n(O_2) = 0,037$ моль

4.

$$\varphi(N_2O) = \chi(N_2O) = \frac{0,163}{0,2} \cdot 100\% \approx 82\%$$

$$\varphi(O_2) = \chi(O_2) = \frac{0,037}{0,2} \cdot 100\% \approx 18\%$$

Разбалловка:

1. Расчёт числа электронов в одной молекуле кислорода — 5 баллов.
2. Расчёт числа электронов в смеси — 5 баллов.
3. Расчёт числа молей газов — 5 баллов.

4. Расчёт массовых долей — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Массовая доля безводной соли в кристаллогидрате сульфата некоторого металла равна 48,78 %, при этом масса воды в 1 моль кристаллогидрата на 6 г больше массы безводной соли. Определите молекулярную формулу соединения.

Решение:

Обозначим формулу кристаллогидрата как $\text{Me}_x(\text{SO}_4)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, тогда можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} 0,4878 = \frac{x A_r(\text{Me}) + 96y}{x A_r(\text{Me}) + 96y + 18z}, \\ x A_r(\text{Me}) + 96y + 6 = 18z; \end{cases}$$

Упрощаем и получаем:

$$\begin{cases} z = 7, \\ x A_r(\text{Me}) + 98y = 122. \end{cases}$$

Подбирая значения x и y , находим $\text{Me} = \text{Mg}$.

Формула кристаллогидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Разбалловка:

1. Расчёт количества воды — 5 баллов.

2. Расчёт атомной массы металла — 10 баллов.

3. Написание итоговой формулы — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 4

Бинарное соединение содержит 57,21 % иода по массе. Определите молекулярную формулу этого соединения. Назовите полученное соединение и определите степень окисления элементов.

Решение:

Пусть общая формула искомого соединения I_xI_y , тогда:

$$x : y = \frac{57,21}{127} : \frac{42,79}{A_r(\text{I})} = 0,45 : \frac{42,79}{A_r(\text{I})} = 1 : \frac{95}{A_r(\text{I})}$$
$$A_r(\text{I}) = \frac{95}{n}$$

Пусть $n=1$, тогда $A_r(\text{Э}) = 95$ — такого элемента нет;

$n=2$, тогда $A_r(\text{Э})=47,5$ — такого элемента нет;

$n=3$, тогда $A_r(\text{Э})=31,7$ — такого элемента нет;

$n=4$, тогда $A_r(\text{Э})=23,8$ — такого элемента нет;

$n=5$, тогда $A_r(\text{Э})=19$ — элемент F.

Формула соединения $\text{I}^+\text{F}^{-1}_5$ — пентафторид иода (фторид иода(V)).

Разбалловка:

1. Расчёт формулы соединения — 10 баллов.

2. Название соединения — 10 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 5

Два юных химика Славик и Антошка лазили по заброшенной школе и в кабинете химии нашли таинственную тетрадку, в которой была задача:

«При добавлении жидкого (при н. у.) вещества **1** бурого цвета к соли **2** образовалась соль **3** и простое вещество **4**, которое имеет металлический блеск и способно возгораться. Далее половину полученного вещества подвергли возгонке и осуществили реакцию с водородом, в результате чего образовалось вещество **5**; другая же половина вещества **4** прореагировала с водным раствором газообразного вещества **6** с образованием осадка жёлтого цвета вещества **7** и вещества **5**».

Сколько нужно взять вещества **1** в граммах, чтоб получить 16 г вещества **7** и 256 г вещества **5**?»

Ребята решили показать задачу своему школьному учителю по химии. Он внимательно прочитал, задумчиво посмотрел на ребят и предложил им за полугодие пятёрки, если они сумеют правильно её решить. Ваша задача — обеспечить пятёрки Славику и Антошке.

Решение:

Вещества:

1 — Br_2

2 — KI

3 — KBr

4 — I_2

5 — HI

6 — H_2S

7 — S

Первая реакция:

$\text{Br}_2 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{KBr} + \text{I}_2$, следовательно, из 1 моль Br_2 получаем 1 моль I_2

Полученный I_2 делим пополам:

первая половина $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$

вторая половина $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{HI} + \text{S}$

из 1 моль I_2 получаем 1 моль S

Пусть всего получено x моль I_2 . Тогда на реакцию с H_2S идёт $x/2$ моль I_2 ,
и из него получается $x/2$ моль S.

Нам нужно получить 16 г серы.

Молярная масса серы $M(\text{S}) = 32$ г/моль

Количество вещества серы:

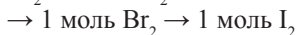
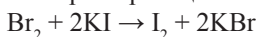
$$n(\text{S}) = 32 / 16 = 0,5 \text{ моль}$$

Значит:

$$2x = 0,5 \Rightarrow x = 0,25 \text{ моль } \text{I}_2$$

Всего нужно получить 1 моль I_2

Из первой реакции:



Значит, нужно 1 моль Br_2

$$m(\text{Br}_2) = 1 \cdot 159,8 = 159,8 \text{ г}$$

В таком случае у нас получится 253,8 г I_2 , откуда находим, что в сумме
двух последующих реакций I_2 мы получим 256 г HI.

Разбалловка:

1. Нахождение веществ **I–7** — по 2 балла (всего 14 баллов).

2. Расчёт количества вещества иода — 3 балла.

3. Расчёт массы брома — 3 балла.

Итого: 20 баллов.

9 КЛАСС

Задача 1

De Electroysteriis

«Искусство химика заключается не только в том, чтобы провести реакцию, но и в том, чтобы увидеть историю, стоящую за ней».

В лаборатории электрохимии приготовили раствор для нанесения гальванического покрытия. Для этого навеску кристаллогидрата сульфата двухвалентного металла **X** массой 25 г растворили в 200 г бидистиллированной воды. Электролиз полученного раствора проводили с инертным анодом. В процессе электролиза на аноде выделилось 0,56 л газа, измеренного при $p = 100$ кПа, $t^\circ = 25$ °С. Плотность металла составляет 8900 кг/м^3 . Площадь поверхности для нанесения покрытия составляет 20 м^2 . Считать, что слой металла наносится равномерно по всей поверхности.

1. Определите формулу соли и металла **X**, если при внесении раствора в пламя горелки оно окрашивается в зелёный цвет. Массовая доля кислорода в кристаллогидрате 57,7 %.

2. Напишите уравнение реакции электролиза полученного раствора.

3. Определите степень превращения соли, вычислите массовую долю продукта в растворе после электролиза и толщину покрытия.

Решение:

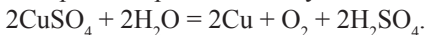
Вероятнее всего в лаборатории проводят электролиз малоактивного или неактивного металла. Так как при внесении раствора в пламя горелки оно окрашивается в зелёный цвет, то вероятнее всего это медь. Другие металлы не подходят. Таким образом, солью является кристаллогидрат сульфата меди. Определим количество молекул воды в кристаллогидрате $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ через массовую долю кислорода:

$$0,577 = \frac{16(4+n)}{64+32+16(4+n)+2n}$$

$$n = 5$$

Следовательно, формула соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Так как медь — это неактивный металл, то на катоде будет выделяться медь. Анод является инертным и сульфат-ион — это кислородсодержащий анион. Следовательно, на аноде будет выделяться кислород, который образуется при электролизе молекул воды:



Определим начальное количество вещества безводного сульфата меди, так как он фигурирует в уравнении реакции электролиза:

$$\frac{m(\text{CuSO}_4)}{M_r(\text{CuSO}_4)} = \frac{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\frac{x}{160} = \frac{25}{250}$$

$$x = 16 \text{ г}$$

$$n(\text{CuSO}_4) = 0,1 \text{ моль}$$

Определим количество вещества кислорода, которое выделилось в результате реакции. Но для начала приведём объем газа к нормальным условиям.

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

$$\frac{100 \cdot 10^3 \cdot 0,56}{298} = \frac{101325 V_2}{273}$$

$$V_2 = 0,51 \text{ л}$$

$$n(\text{O}_2) = 0,51 / 22,4 = 0,023 \text{ моль}$$

$$m(\text{O}_2) = 0,023 \cdot 32 = 0,74 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2n(\text{O}_2) = 0,046 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,51 \text{ г}$$

$$n(\text{Cu}) = 2n(\text{O}_2) = 0,046 \text{ моль}$$

$$m(\text{Cu}) = 2,94 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 2n(\text{O}_2) = 0,046 \text{ моль}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,83 \text{ г}$$

$$n(\text{CuSO}_4) = 2n(\text{O}_2) = 0,046 \text{ моль}$$

Степень превращения CuSO_4 :

$$\varphi = 0,046 / 0,1 \cdot 100 \% = 46 \%$$

Продуктом электролиза в растворе является серная кислота. Масса раствора будет равна:

$$m_{\text{р-ра}} = 25 + 200 - 0,83 - 2,94 - 0,74 = 220,49 \text{ г}$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,51 \cdot 100 \% / 220,49 = 2,0 \%$$

Рассчитаем объем меди, который покрывает поверхность через массу и плотность металла:

$$V = m / \rho$$

$$V = 2,94 \cdot 10^{-3} / 8900 = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$$

Объем равен произведению площади на высоту (толщину):

$$V = Sh$$

$$h = V / S$$

$$h = 3,3 \cdot 10^{-7} / 20 = 16,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 16,5 \text{ нм}$$

Разбалловка:

1. Определение формулы соли и металла X — 5 баллов.
2. Уравнение реакции электролиза раствора — 3 балла.
3. Определение степени превращения соли — 4 балла.
4. Вычисление массовой доли продукта — 4 балла.
5. Вычисление толщины покрытия — 4 балла.

Итого: 20 баллов.

Задача 2

Смесь двух газов (н. у., $V = 22,4$ л, $D_{\text{возд}} = 3,86$), один из которых является простым веществом, пропустили через 400 мл воды, при этом газы прореагировали полностью. К этому раствору добавили раствор NaOH с $\omega = 10\%$ до полной нейтрализации.

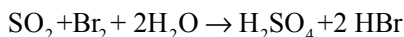
1. Какие газы были взяты?
2. Напишите все реакции, протекающие при этих процессах.
3. Определите массу раствора NaOH.
4. Определите массовые доли веществ конечном растворе.

Решение:

$$M_{\text{см}} = 3,86 \cdot 29 = 112 \text{ г/моль } \text{SO}_2 \text{ и } \text{Br}_2$$

$$112 = 64 \cdot (1 - x) + 160 \cdot x$$

$$\varphi_1 = 0,5 \quad \varphi_2 = 0,5$$



$$0,5 \text{ моль} \quad 1,0 \text{ моль}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 2 \text{ моль} \quad m_{\text{NaOH}} = 400 \text{ г}$$

$$m_{\text{раствора}} = 400 + 32 + 80 + 400 = 912$$

$$n_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{0,5 \cdot 172}{912} = 0,093 \text{ (или 6,1 \%)}$$

$$n_{\text{NaBr}} = 0,113 \text{ (или 11,3 \%)}$$

Разбалловка:

1. Определение газов — 5 баллов.
2. Уравнение реакции — 5 баллов.
3. Определение массы раствора щёлочи — 5 баллов
4. Определение массовых долей веществ в растворе — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Два химика за милой прогулкой в ботаническом саду вступили в спор: возможны ли соединения, состоящие только из водорода, азота и кислорода, содержащие одинаковое количество атомов каждого из перечисленных элементов. Один из химиков был юн и находился только в начале своего научного пути и сказал, что такое невозможно, а второй, будучи опытным, сказал, что такие вещества существуют. Быстренько обдумав условия спора и имевшийся багаж знаний, опытный химик предложил своему юному коллеге следующее: «Я озвучу две подсказки, которые могут привести к определению целых двух веществ с оговорённым составом. Если ты, мой дорогой друг, сумеешь привести брутто- и структурные формулы этих двух веществ, а также написать пару реакций, я подарю тебе замечательный комплект химической посуды для синтеза веществ. А если не получится, то придётся тебе, друг, целый месяц после занятий мыть колбы да пробирки у меня в лаборатории». Юный химик загорелся предложением, так как очень хотел стать специалистом в области химического синтеза, и согласился на предложение своего опытного коллеги. Подсказки оказались следующими:

1. Масса азота в первом веществе составляет 28 а. е. м. Вещество при реакции с гидроксидом натрия даёт соль. Данное соединение имеет ось симметрии второго порядка.

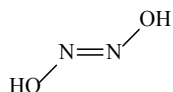
2. Второе вещество содержит в своём составе столько же атомов кислорода, как в молекуле ортофосфорной кислоты; ион аммония, а также известно, что остальные атомы азота связаны между собой. Может применяться в составе экологически чистых ракетных топлив.

Вы понимаете, насколько высоки ставки — ведь если не удастся выполнить условия спора, то юному химику придётся целый месяц стоять у лабораторной раковины с невымытой химической посудой, но если удастся, то тогда получится стоять уже у лабораторной тяги с личной посудой для синтеза! Вам нужно представить брутто- и структурные формулы этих двух веществ, а также написать две реакции первого вещества — с гидроксидом натрия и последующую реакцию термического разложения полученной соли, если известно, что получится одно элементарное вещество, две соли, содержащие это элементарное вещество, а также один основной оксид.

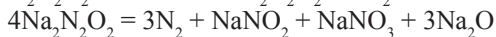
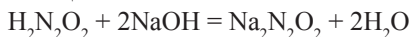
Решение:

1. 28 а. е. м. — это два атома азота. Следовательно, соединения состоят только из водорода, азота и кислорода, а также содержат одинаковое количество атомов каждого из перечисленных элементов, получается брутто-формула: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, соответствующая азотноватистой кислоте.

Структурная формула:

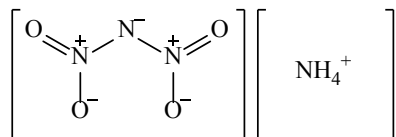


Реакции:



2. В молекуле ортофосфорной кислоты содержится четыре атома кислорода (H_3PO_4), следовательно, из условия получается, что второе вещество имеет брутто-формулу $\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$. Также сказано, что в составе содержится ион аммония и, что остальные атомы азота связаны между собой. Четыре атома кислорода подходят быть в составе двух нитрогрупп. Таким образом получается структурная формула:

Вещество — динитрамид аммония.



Разбалловка:

1. Написание брутто-формул веществ — по 2 балла (всего 4 балла).
2. Написание структурных формул веществ — по 2 балла (всего 4 балла).
3. Написание указанных реакций — по 6 баллов (всего 12 баллов).

Итого: 20 баллов.

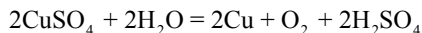
Задача 4

200 г 16 %-го раствора CuSO_4 подвергли электролизу. Процесс остановили, когда на аноде выделилось 8,96 л газа (н.у.).

1. Какова массовая доля вещества в растворе после электролиза?
2. Какой объём 10 %-го раствора NaOH ($\rho = 1$ г/мл) необходим для нейтрализации этого раствора?
3. Каков объём выделившегося на катоде газа?
4. Какова масса выделившегося металла?

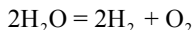
Решение:

Разбалловка:



$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{200 \cdot 0,16}{160} = 0,2 \text{ моль}$$

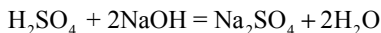
$$n(\text{O}_2) = 0,4 \text{ моль}$$



$$n(\text{O}_2) = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ моль}$$

$$m(\text{p-ра}) = 200 - 0,2 \cdot 64 - 0,1 \cdot 32 - 0,6 \cdot 18 = 173,2 \text{ г}$$

$$w(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,2 \cdot 98}{173,2} = 0,1132 \Rightarrow 11,32\%$$



$$n(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ моль}$$

$$V(\text{NaOH p-р}) = \frac{0,4 \cdot 40}{0,1} = 160 \text{ мл}$$

1. Расчёт массовой доли вещества в растворе — 5 баллов.
2. Расчёт объёма 10 %-го раствора NaOH — 5 баллов.
3. Расчёт объёма выделившегося на катоде газа — 5 баллов.
4. Расчёт массы выделившегося металла — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

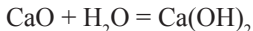
Задача 5

Смесь оксидов элементов четвёртого периода со степенями окисления +2, +3 и +4 имеет массу 49,3 г. Смесь промыли большим количеством воды. Масса твёрдого остатка составила 32,5 г. Его прокипятили в 50 %-ом растворе NaOH. Непрореагировавшее вещество имеет массу 17,4 г. Его обработали избытком концентрированной соляной кислоты, при этом выделился газ объёмом 4,48 л.

1. Какие элементы образовали оксиды?
2. Каковы их массовые доли в смеси?
3. Какие реакции протекают в таких условиях?

Решение:

1. Растворимый оксид — CaO.



2. В щёлочи растворяется Ga_2O_3 :



3. Оксид-окислитель — MnO_2 :



$$n(\text{Cl}_2) = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{MnO}_2) = \frac{17,4}{87} = 0,2 \text{ моль}$$

$$4. m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 32,5 - 17,4 = 15,1 \text{ г}$$

$$5. m(\text{CaO}) = 49,3 - 32,5 = 16,8 \text{ г}$$

$$w(\text{CaO}) = 34,1 \%, w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 30,6 \%, w(\text{MnO}_2) = 35,3 \%$$

Разбалловка:

1. Указание элементов — по 2,2 балла (всего 6,6 балла).
 2. Расчёт массовых долей — по 2,3 балла (всего 6,9 баллов).
 3. Написание уравнений реакций — по 2,2 балла (всего 6,6 балла).
- Итого: 20 баллов.

10 КЛАСС

Задача 1

Как-то раз пятеро друзей из химического кружка решили приготовить кислородный коктейль и заспорили, как лучше всего получать чистый кислород.

— Я знаю! Кислород можно получить нагреванием марганцовки! — заявила Маша.

— Да если так кислород для коктейля добывать, марганцовки не напасёшься! — заметил Коля. — Лучше нагревать индийскую селитру.

— Нет, лучше бертолетову соль! — вставил Боря.

— Селитра... Нагревание... Какой ужас! — испугалась Катя. Из всех ребят она была самой вдумчивой и осторожной. — Так и пожар устроить недолго! Давайте лучше купим в аптеке трёхпроцентный раствор перекиси водорода, добавим в него немного катализатора и не будем ничего нагревать, ради бога!

— У меня есть идея получше, — сказала Лена. Она страстно увлекалась зелёной энергетикой.

— Кислород можно получить электролизом обычной воды, даже на реактивы тратиться не придётся. Правда, если вода дистиллированная, нужно в неё добавить хотя бы немного сульфата натрия...

1. Что такое «марганцовка», «индийская селитра», «бертолетова соль», «перекись водорода», «вода»? Напишите химические формулы этих веществ.

2. Напишите уравнения реакций, которые предложили ребята.

3. Какой катализатор нужно добавить в раствор перекиси водорода, чтобы получить кислород по способу Кати? Приведите хотя бы один пример.

4. Зачем, по мнению Лены, нужно добавить в дистиллированную воду сульфат натрия, чтобы успешно провести электролиз?

5. Какую массу реагента должен взять каждый из юных химиков, чтобы получить 5.0 л (н. у.) чистого кислорода своим способом? (Для перекиси водорода укажите и массу самого вещества, и массу его трёхпроцентного раствора).

Долго спорили ребята, какой способ лучше, и никак не могли выбрать. Наконец все замолчали, глубоко-глубоко вздохнули... и внезапно вспомнили, из чего ещё добывают кислород.

6. Про какой источник кислорода вспомнили ребята? Какой объём этого сырья нужно взять, чтобы получить 5,0 л чистого кислорода?

7. Какую массу будет иметь кислород объёмом 5,0 л при стандартных условиях?

Примечание: газы считать идеальными.

Решение:

1. Марганцовка — перманганат калия KMnO_4

Индийская селитра — нитрат калия KNO_3

Бертолетова соль — хлорат калия KClO_3

Перекись водорода — пероксид водорода H_2O_2

Вода — H_2O

2. $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$ (способ Маши)

$2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$ (способ Коли)

$2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$, катализатор — MnO_2 (способ Бори)

$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (способ Кати)

$2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ (способ Лены)

3. Разложение пероксида водорода катализируют, например, MnO_2 , различные ионы переходных металлов, хлорид-ионы, а также некоторые ферменты (например, каталаза).

4. Дистиллированная вода плохо проводит электрический ток, поэтому скорость электролиза будет невелика. Сульфат натрия — сильный электролит, электропроводность его раствора выше, чем электропроводность дистиллированной воды. Сульфат натрия нужно добавить, чтобы увеличить электропроводность жидкости и повысить скорость электролиза.

5. Чтобы ответить на вопрос, нужно провести несложные расчёты по уравнениям реакций.

В 5,0 л кислорода при нормальных условиях (н. у.) содержится 0,223 моль вещества. Чтобы получить такое количество кислорода:

Маше нужно взять 70,5 г KMnO_4 (0,446 моль);

Коле нужно взять 45,1 г KNO_3 (0,446 моль);

Боре нужно взять 18,3 г KClO_3 (0,149 моль);

Кате нужно взять 15,2 г H_2O_2 (0,446 моль) — такая масса вещества содержится в 506,7 г трёхпроцентного раствора;

Лене нужно взять 8,0 г H_2O (0,446 моль).

6. Ребята вспомнили про воздух, из которого получают кислород в промышленности. Как известно, объёмная доля кислорода в воздухе равна 21 %;

следовательно, чтобы получить 5,0 л кислорода, нужно взять $5,0 / (0,21) \approx 23,8$ л воздуха. (годятся ответы в диапазоне от 23 л до 25 л).

7. Стандартными условиями принято называть определённые значения давления и температуры: $p = 1$ бар, $T = 298$ К. Для расчёта массы кислорода объёмом 5,0 л можно воспользоваться уравнением Менделеева — Клапейрона.

$$m(\text{O}_2) \approx 6,5 \text{ г}$$

Разбалловка:

1. Каждая правильная формула — 1 балл (всего 5 баллов).
2. Каждая правильно уравненная реакция — 1 балл (всего 5 баллов).
3. Правильный ответ на вопрос 3 — 0,5 балла.
4. Правильный ответ на вопрос 4 — 0,5 балла.
5. Правильное значение массы — по 1,25 балла (всего 7,5 баллов).
6. Правильный ответ «воздух» — 0,5 балла, численный ответ в диапазоне от 23 до 25 л — 0,5 балла (всего 1 балл).
7. Правильный ответ на вопрос 7 — 0,5 балла.

Итого: 20 баллов.

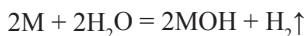
Задача 2

1,000 г щелочного металла бросили в 120,0 г ледяной воды. Во время реакции выделялся газ, объём которого, приведённый к нормальным условиям, был равен 487 мл. После завершения бурной реакции в полученный раствор пропустили продукты полного сгорания в воздухе 0,441 г газообразного углеводорода, объём которого при 20,0 °С и давлении 700 мм рт. ст. равен 261 мл.

1. Какой щелочной металл был взят и какой углеводород сожгли? Ответ подтвердите расчётами.

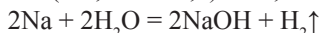
2. Определите качественный и количественный (в массовых долях) состав конечного раствора.

Решение:



$$n(\text{H}_2) = V(\text{H}_2) / V_0 = 0,487 / 22,4 \text{ (моль)}$$

$$n(\text{M}) : n(\text{H}_2) = 2:1 = m(\text{M})/M(\text{M}) : V(\text{H}_2) / V_0 \Rightarrow M(\text{M}) = m(\text{M}) / (2V(\text{H}_2)/V_0) = 1,000 / (2 \cdot 0,487 / 22,4) = 23,00 \text{ г/моль, это натрий.}$$



$$n(\text{Na}) = m(\text{Na}) / M(\text{Na}) = 1,000 / 23,00 = 43,48 \text{ ммоль}$$

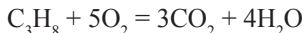
$$n_0(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O}) / M(\text{H}_2\text{O}) = 120,0 / 18,015 = 6,7 \text{ моль}$$

так как $n_0(\text{H}_2\text{O}) \gg n(\text{Na})$, то весь натрий прореагировал с водой с образованием гидроксида натрия, $n(\text{NaOH}) = n(\text{Na})$

Найдём формулу углеводорода C_qH_r :

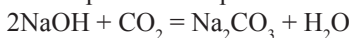
$$M(C_3H_8) = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,441 \cdot 8,314 \cdot (20,0 + 273,15)}{700 \cdot \frac{101325}{760} \cdot \frac{0,261}{1000}} = 44,1 \text{ г/моль} = qA_1(C) + rA_1(H)$$

Подходит единственный вариант: $q = 3$, $r = 8$, т. е. пропан C_3H_8 .

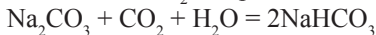


$n(C_3H_8) = 0,441 / 44,1 = 0,0100$ моль = 10,0 ммоль, следовательно, в результате полного сгорания углеводорода образовалось 30,0 ммоль углекислого газа и 40,0 ммоль водяного пара, которые были пропущены через водный раствор гидроксида натрия.

Углекислый газ поглощается избытком щёлочи с образованием средней соли — карбоната натрия.



Дальнейшее пропускание углекислого газа приводит к взаимодействию средней соли с CO_2 с образованием кислой соли — гидрокарбоната натрия.



Суммарное уравнение: $NaOH + CO_2 = NaHCO_3$.

$n(NaOH) / n(CO_2)$ продукт

> 2 неизрасходованная щёлочь + средняя соль

$= 2$ средняя соль

$1 < \dots < 2$ смесь средней и кислой солей

$= 1$ кислая соль

< 1 неизрасходованный углекислый газ + кислая соль

В нашем случае $n(NaOH) / n(CO_2) = 43,48 / 30,0 = 1,45$, следовательно, образуется смесь средней и кислой солей.

Найдём количественный состав конечного раствора:

Вода:

$$m(H_2O) = m_0(H_2O) - M(H_2O) \cdot n(Na) + M(H_2O) \cdot 4n(C_3H_8)$$

$$m(H_2O) = 120,0 - 18,015 \cdot 1,000 / 23,00 + 18,015 \cdot 4 \cdot 0,0100 = 119,94 \text{ г.}$$

Отношение количества атомов натрия к количеству атомов углерода в конечном растворе:

$$n(NaOH) / n(CO_2) = [2n(Na_2CO_3) + n(NaHCO_3)] / [n(Na_2CO_3) + n(NaHCO_3)] = 1,45$$

$$n(NaHCO_3) / n(Na_2CO_3) = (2 - 1,45) / (1,45 - 1) = 1,222 \text{ или } n(NaHCO_3) = 1,222n(Na_2CO_3).$$

Баланс по натрию:

$$n(Na) = n(NaOH) = 2n(Na_2CO_3) + n(NaHCO_3) = 2n(Na_2CO_3) +$$

$$1,222n(Na_2CO_3) = 3,222n(Na_2CO_3) \Rightarrow n(Na_2CO_3) = n(Na) / 3,222 =$$

$$0,01349 \text{ моль, } n(NaHCO_3) = 0,01649 \text{ моль.}$$

Масса конечного раствора:

$$m = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) + m(\text{NaHCO}_3) = 119,94 + 0,01349 \cdot 105,99 + 0,01649 \cdot 84,01 = 122,75 \text{ г.}$$

Количественный состав раствора:

$$w(\text{NaHCO}_3) = 0,01649 \cdot 84,01 / 122,75 = 0,0113 \text{ или } 1,13 \% (\text{мас.});$$

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01349 \cdot 105,99 / 122,75 = 0,0116 \text{ или } 1,16 \% (\text{мас.}).$$

Разбалловка:

1. Определение щелочного металла — 5 баллов.
2. Определение углеводорода — 5 баллов.
3. Определение качественного состава — 5 баллов.
4. Определение количественного состава — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 3

Однажды к царю Иоанну Грозному, прозванному за глубокие познания в химии Васильевичем, обратились представители «Гринпис» и пожаловались, что его пушкари, когда стреляют по замкам Ливонского ордена с использованием дымного пороха, загрязняют окружающую среду двумя токсичными газами (X и Y), представляющими собой оксиды двух неметаллов не в высшей степени окисления (два других выделявшихся газа «Гринпис» не волновали). Являясь поборником экологии, Иоанн предложил заменить чёрный порох (75 % калийной (индийской) селитры, 15 % угля и 10 % серы, проценты массовые) на смесь калийной (индийской) селитры с сахарозой.

1. Рассчитайте оптимальный состав смеси (индийской) селитры с сахарозой для полного протекания реакции без остатка. Ответ дайте в массовых процентах. Запишите уравнение этой реакции.

2. Рассчитайте, какая из двух смесей (классический чёрный порох или смесь (индийской) селитры с сахарозой) будет более эффективна. Эффективность принять как суммарные объёмы образующихся газов при н.у.

Помните, что реакция очень экзотермична. Расчёт проведите для сгорания 10 г образца каждой из смесей без доступа кислорода извне. Взаимодействием продуктов сгорания чёрного пороха друг с другом следует пренебречь.

Решение:

1. Расчёты по смеси индийской селитры с сахарозой.

Уравнение реакции:



Эквивалентная смесь будет содержать 5 моль $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ и 48 моль KNO_3 .

Сократим это соотношение в пять раз. Тогда:

$$m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 1 \cdot 342 = 342 \text{ г}$$

$$m(\text{KNO}_3) = 9,6 \cdot 101 = 969,6 \text{ г}$$

$$w(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 \cdot 100 \% / (342 + 969,6) = 26 \%$$

$$w(KNO_3) = 100 - 26 = 74 \%$$

Таким образом, состав «нового пороха» — 26 % сахарозы и 74 % индийской селитры.

Расчёт смеси по эффективности:

$$n(C_{12}H_{22}O_{11}) = 2,6 / 342 = 0,0076 \text{ моль}$$

$$n(CO_2) = 0,0076 \cdot 36 / 5 = 0,055 \text{ моль}$$

$$n(N_2) = 0,0076 \cdot 24 / 5 = 0,0365 \text{ моль}$$

$$n(H_2O) = 0,0076 \cdot 55 / 5 = 0,084 \text{ моль}$$

$$n(\text{газов}) = 0,1755 \text{ моль}$$

$$V(\text{газов}) = 0,1755 \cdot 22,4 = 3,93 \text{ л}$$

2. Расчёт для горения классического чёрного пороха

Прежде всего, запишем реакции процесса горения, это взаимодействие селитры с углеродом и с серой:



Из реакций видно, что токсичные газы — это оксид углерода(II) CO и оксид серы(IV) SO₂.

Рассмотрим молярное соотношение компонентов чёрного пороха:

$$M_r(KNO_3) = 101; A_r(S) = 32; A_r(C) = 12$$

Для 10-граммовой навески: 7,5 г, 74 ммоль (KNO₃), 1,5 г, 125 ммоль(C), 1 г, 31 ммоль (S).

Мы видим, что для обеих реакций селитра находится в недостатке, поэтому будем считать, что в реакции с углеродом и с серой вступили одинаковые количества KNO₃, по 0,037 моль.

В реакции с углеродом на два моля селитры выделяется три моля газа, значит, на 0,037 моль выделится 0,056 моль. В реакции с серой количество молей газов будет равно количеству молей селитры. Таким образом, общий объём газов для 10 г навески составит:

$$V = 22,4(0,056 + 0,037) = 2,083 \text{ л.}$$

Таким образом, мы видим, что смесь селитры с сахарозой почти в два раза эффективнее классического чёрного пороха по объёму образовавшихся газов.

Разбалловка:

1. Расчёт оптимального состава смеси — 10 баллов.

2. Уравнение реакции — 5 баллов.

3. Расчёт эффективной смеси — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 4

«В поисках утраченного цвета»

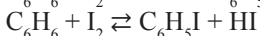
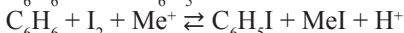
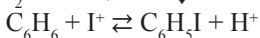
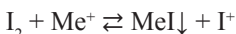
Раствор 5 г кристаллов простого вещества **X** в бензоле имеет интенсивную фиолетово-коричневую окраску. Известно, что **X** с бензолом не реагирует. Однако при встряхивании этого раствора с горячим раствором серной кислоты, содержащим сульфат одновалентного металла **Y**, окраска раствора практически полностью исчезает. После реакции выпало 3 г осадка жёлтого цвета. Выход реакции составил 64 %.

1. Определите формулу вещества **X** и элемента **Y**.
2. Объясните, почему исчезает окраска органической фазы только при добавлении сульфата одновалентного металла **Y** в растворе серной кислоты? Как называется такое явление? Напишите уравнения всех протекающих реакций. Представьте механизм реакции.
3. По какой причине используют горячий раствор серной кислоты, а не дистиллированную воду? Предложите способ регистрации завершения реакции (момента полного исчезновения окраски). Каким будет сигнал регистрации?

Решение:

Вещество **X** — простое вещество, раствор которого в бензоле имеет фиолетовую окраску. Молекулярный иод I_2 в неполярных и малополярных органических растворителях имеет именно такую окраску.

Действительно, иод не реагирует с бензолом в растворе. Однако при добавлении горячего раствора серной кислоты с сульфатом одновалентного металла **Y**, который является катализатором химической реакции (кислотой Льюиса), происходит реакция электрофильного замещения. Такое явление называется катализом.



В соответствии с уравнением химической реакции $n(I_2) = n(MeI)$

$$n(I_2) = \frac{5}{254} = 0,02 \text{ моль}$$

Найдём теоретическую массу осадка:

$$m(MeI) = \frac{3}{0,64} = 4,7 \text{ г}$$

$$0,02 = \frac{4,7}{A_r(Me) + 127}$$

$$A_r(\text{Me}) = 108$$

Это серебро. Это подтверждается тем, что металл в сульфате серебра одновалентный.

Сульфат серебра не растворяется в воде, а в горячем растворе серной кислоты происходит образование более растворимой кислой соли гидросульфата серебра. Таким образом, используя серную кислоту, мы увеличиваем концентрацию ионов серебра в реакторе.

После завершения реакции иод будет полностью израсходован. В качестве метода регистрации завершения реакции можно использовать иодкрахмальную бумагу. В присутствии иода она будет синеть.

Разбалловка:

1. Определение формул вещества **X** и элемента **Y** — по 1 баллу (всего 2 балла).
2. Объяснение исчезновения окраски — 1 балл.
3. Название явления — 1 балл.
4. Уравнения реакций — по 2 балла (всего 10 баллов).
3. Объяснение использования серной кислоты — 1 балл.
4. Способ регистрации завершения реакции — 3 балла, сигнал — 2 балла (всего 5 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 5

Давние друзья химики, периодически непринуждённо беседуя о химическом и прекрасном, зачастую выходят к интересным задачкам, которые затем решают. В этот раз им захотелось устроить соревнование, кто больше назовёт структур, относящихся к углеводородам и содержащих одинаковое количество атомов углерода и водорода. Сошлись на том, что будут соревноваться в формулах, содержащих до четырёх атомов углерода и водорода включительно. За этим соревнованием наблюдал профессор и предложил им помериться силами в составлении реакций и ответах на вопросы относительно предложенных структур. Профессор был очень влиятельным научным мужем и поэтому пообещал в случае правильных ответов взять этих друзей химиков к себе в лабораторию для осуществления научной деятельности. Химики объединились, ведь им предстояла большая совместная работа! Помимо того, что нужно представить структуры углеводородов, содержащие одинаковое количество атомов углерода и водорода, нужно ответить на вопросы профессора, которые звучат следующим образом:

1. Как из вещества с двумя углеродами и водородами получить вещество, содержащее по четыре атома углерода и водорода (**X**)?

2. Что получится при взаимодействии вещества **X** с реактивом Толленса?
3. Что получится при димеризации вещества **X**, а также дальнейшем восстановлении полученного продукта?
4. Возможно ли привести хотя бы одну ароматическую структуру? Ответ подробно поясните.
5. Возможно ли в одну стадию перейти от вещества **X** до вещества, содержащего по два атома углерода и водорода? Ответ подробно поясните.

Решение:

По два атома углерода и водорода — C_2H_2 : ацетилен, $HC\equiv CH$.

По три атома углерода и водорода — C_3H_3 . Молекул с данной формулой не существует, но существуют ионы и радикалы.

Возможные структуры C_3H_3 :

1. Пропаргил (пропаргильный радикал) $HC\equiv C-CH_2\cdot$.

2. Циклопропенил:

Циклопропенил-радикал: $C_3H_3\cdot$

Циклопропенил-анион: $C_3H_3^-$

Циклопропенил-катион: $C_3H_3^+$

По четыре атома углерода и водорода — C_4H_4 .

1. Винацетилен (бут-1-ен-3-ин) — $CH_2=CH-C\equiv CH$.

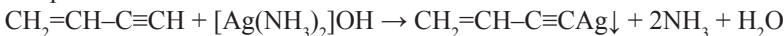
2. Циклобута-1,3-диен.



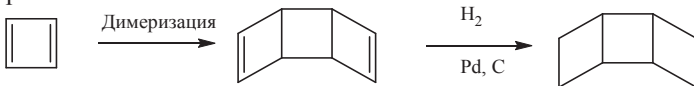
Вопрос № 1:



Вопрос № 2:

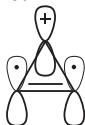


Вопрос № 3:



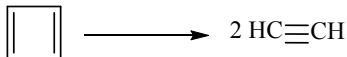
Вопрос № 4:

Да, существует. Это самая простая ароматическая система с формулой $C_3H_3^+$ — циклопропенил-катион. В результате сопряжения на трёх атомах углерода делокализованы два электрона. Выполняется правило Хюккеля: два π -электрона — $4n + 2$, где $n = 0$.



Вопрос № 5:

Да, циклобута-1,3-диен самопроизвольно способен распадаться на две молекулы ацетилена:



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.

Итого: 20 баллов.

11 КЛАСС

Задача 1

Карбоангидразы — семейство ферментов, которые катализируют взаимопревращения между диоксидом углерода, водой и продуктами диссоциации угольной кислоты угольной кислоты. Активный сайт большинства карбоангидраз содержит ион цинка (массовая доля которого в карбоангидразе человека составляет 0,224 %), поэтому они классифицируются как металлоферменты. Фермент поддерживает кислотно-щелочной баланс и отвечает за транспорт углекислого газа.

1. Какова относительная молекулярная масса карбоангидразы человека?
2. В результате полного гидролиза молекулы фермента образовалась смесь аминокислот со средней относительной молекулярной массой 131 г/моль. Определите число аминокислотных остатков, которые входили в состав фермента.
3. При действии протеазы (фермент, который гидролизует пептидные связи в белках) на карбоангидразу человека образовалась смесь пептидов, включающая трипептид **Y**, который выделили из смеси и подвергли гидролизу с получением аминокислот Leu, Met и **X**. Молекулярная масса трипептида — 377,91 г/моль. Запишите уравнение гидролиза трипептида **Y** и установите формулу аминокислоты **X**, если известно, что **X** — одна из 21 протеиногенной аминокислоты.

Решение:

1. В молекулу фермента входит один атом Zn^{2+} , значит $65/0,00224 = 29018$ — приблизительная относительная молекулярная масса CAs.

2. Общая схема гидролиза $-\text{CONH}- + \text{H}_2\text{O} = \dots-\text{COOH} + \text{H}_2\text{N}-\dots$. Кроме того, известно, что в состав одной молекулы фермента входит один атом цинка. Поэтому:

$$131 = \frac{29018 - 65 + 18(x-1)}{x} \quad x = 256 \text{ аминокислотных остатков}$$

3. Leu–Met–Asp: $377,5 - 149,21 (\text{Met}) - 131,17 (\text{Leu}) + 18 \cdot 2$ (в трипептиде две пептидные связи) = $133,12$ — аспарагиновая кислота.

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 5 баллов.
 2. Решение п. 2 — 10 баллов.
 3. Решение п. 1 — 5 баллов.
- Итого: 20 баллов.

Задача 2

Правило Сиджвика (правило 18 электронов) — удобный инструмент для предсказания и объяснения формул металлоорганических комплексных соединений переходных металлов. Это правило аналогично правилу октетов Льюиса, которое описывает стремление неметаллов главных подгрупп при образовании соединений дополнить свою внешнюю электронную оболочку до оболочки благородного газа. В основном правило Сиджвика работает для переходных металлов VB–VIIIВ подгрупп или 5–9 групп в длиннопериодной форме Периодической системы.

При использовании это правила считаются электроны, которые сохраняются на валентном уровне металла и электроны, за счёт которых лиганды связываются с металлом. При этом лиганды могут быть либо донором неподелённой пары (например, аммиак, монооксид углерода, хлорид-анион) либо донором электронной плотности кратной связи (например, этилен или бензол). В этом случае любая двойная связь является донором двух электронов. Суммарный заряд такого комплекса может быть нейтральным (нейтральный комплекс), положительным (катионный комплекс) или отрицательным (анионный комплекс).

1. Объясните, почему в правиле Сиджвика появляется число 18.
2. Опираясь на данное правило, приведите возможные формулы комплексов, содержащих следующие металлы и лиганды:
 - а) комплекс хрома с угарным газом и бензолом;
 - б) комплекс марганца с угарным газом и циклопентадиенил-анионом $\text{C}_5\text{H}_5^- (\text{Cp})$;
 - в) комплекс железа с циклоокта-1,4-диеном (COD) и трифенилфосфином PPh_3 ;

- г) комплекс ванадия с угарным газом и гидрид-анионом H^- ;
 д) комплекс кобальта с аммиаком и бромидом.

3. Определите степени окисления металлов в этих комплексах.

Решение:

Валентные орбитали переходного металла — ns , np , $(n-1)d$, всего девять орбиталей. Для формирования оболочки инертного газа необходимо 18 электронов.

$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$, степень окисления = 0, $[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^{2-}$, с. о. = -2

$\text{MnCr}(\text{CO})_3$, с. о. +1, $[\text{MnCr}(\text{CO})_2]^{2-}$, с. о. = -3

$\text{Fe}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_3$, с.о. = 0

$[\text{VH}(\text{CO})_5]^{2-}$, с. о. = -1

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Br})_2]^+$ и т. д., с. о. = +3

Разбалловка:

1. Объяснение правила Сиджвика — 5 баллов.
2. Написание комплексов а)–д) — по 2 балла (всего 10 баллов).
3. Указание степеней окисления — по 1 баллу (всего 5 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задание 3

Попадая в организм, сахароза гидролизуется, распадаясь на более простые компоненты — глюкозу и фруктозу. Фруктоза и глюкоза являются изомерами, то есть имеют одинаковый количественный состав, но разное строение и свойства.

Известно, что при сгорании 36 г фруктозы выделяется 565,4 кДж теплоты, а при сгорании 63 г глюкозы выделяется 981,75 кДж теплоты. Сгорание 10 г сахарозы даёт 165,1 кДж теплоты. Во всех случаях продуктами сгорания являются углекислый газ и вода.

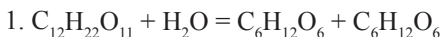
Сахароза может быть использована в качестве так называемого карамельного ракетного топлива. Для этого сахарозу смешивают с калийной солью **A** с массовой долей кислорода 47,52 %. После реакции образуется соль **B** с массовой долей углерода 8,70 % и газовая смесь, часть которой конденсируется в прозрачную жидкость **C** без вкуса и запаха при приведении к комнатной температуре. Оставшуюся смесь пропускают через избыток оксида иода(V), поглощая **D** и остаётся непрореагировавший газ **E**, а объем газовой смеси уменьшается в четыре раза.

Теплоты образования веществ:

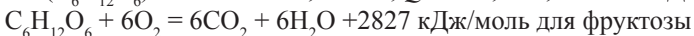
Вещество	Сахароза	A	B	C	D	E
$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	2222,1	494,5	1150,2	241,8	110,5	0

1. Запишите уравнение гидролиза сахарозы.
2. Напишите термохимические уравнения сгорания фруктозы, глюкозы и сахарозы.
3. Определите теплоту гидролиза сахарозы.
4. Определите вещества А–Е.
5. Напишите уравнение реакции карамельного топлива.
6. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся из 10 г сахарозы.

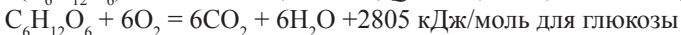
Решение:



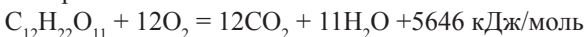
$$2. n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 36 / 180 = 0,2 \text{ моль}; Q = 565,4 / 0,2 = 2827 \text{ кДж/моль}$$



$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 63 / 180 = 0,35 \text{ моль}; Q = 981,75 / 0,35 = 2805 \text{ кДж/моль}$$



$$n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 10 / 342 = 0,02924; Q = 165,1 / 0,02924 = 5646 \text{ кДж/моль для сахарозы}$$



3. Чтобы посчитать тепловой эффект гидролиза сахарозы, нужно взять уравнение сгорания фруктозы и глюкозы с коэффициентом –1, и уравнение сгорания сахарозы с коэффициентом +1 и сложить тепловые эффекты реакций с соответствующими коэффициентами: $5646 - 2827 - 2805 = 14$ кДж/моль. Из-за округлений при расчёте количества вещества сахарозы может получиться другой ответ, например, при округлении до трёх значащих цифр ответ будет 22 кДж/моль.

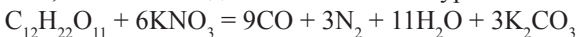
4. Рассчитаем А: $16 / 0,4752 - 16 = 17,67$ г/моль на один атом кислорода. С учётом наличия калия в соли, подходит три кислорода, $17,67 \cdot 3 = 53,53 - 39 = 14$ г/моль, это азот. А — KNO_3 . Так как после реакции остаётся твёрдая соль, то калий перешёл в соль В.

Рассчитаем: $12 / 0,087 - 12 = 125,93$ г/моль, подходит В — K_2CO_3 . Это можно было и предположить.

Жидкость С по описанию — это вода. С — H_2O .

Поглощение оксидом иода — качественная реакция на угарный газ, а простое вещество, не вступившее в реакцию, — это азот, так как в реагентах нитрат, атомы азота должны быть в продуктах. D — CO , E — N_2 .

Учитывая, что объём газовой смеси при пропускании над оксидом иода уменьшается в четыре раза, можно сказать, что угарного газа в три раза больше, чем азота выделяется. Составим уравнение:



$$Q = 9 \cdot 110,5 + 11 \cdot 241,8 + 3 \cdot 1150,2 - 6 \cdot 494,5 - 1 \cdot 2222,1 = 1915,8 \text{ кДж/моль.}$$

$$\text{Выделившаяся теплота равна } 10 / 342 \cdot 1915,8 = 56 \text{ кДж.}$$

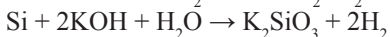
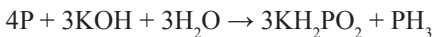
Разбалловка:

1. Написание уравнения реакции гидролиза сахарозы — 2 балла.
 2. Написание термохимических уравнений сгорания глюкозы, фруктозы и сахарозы — по 1 баллу (всего 3 балла).
 3. Расчёт теплоты гидролиза сахарозы (оценивается правильность решения, вне зависимости от полученных на прошлом этапе значений теплот сгорания) — 4 балла.
 4. Указание веществ А–Е — по 1 баллу (всего 5 баллов).
 5. Написание уравнения реакции карамельного топлива — 4 балла.
 6. Расчёт теплового эффекта реакции карамельного топлива — 1 балл.
 7. Расчёт количества теплоты из 10 г сахарозы — 1 балл.
- Итого: 20 баллов.

Задача 4

Смесь белого фосфора и кремния массой 59 г обработали избытком раствора гидроксида калия на холоде. Выделившийся газ (объёмом 0,0672 л при нормальных условиях) собрали и растворили в 10 мл горячей воды при высоком давлении. Определить pH полученного раствора, если константа диссоциации электролита в полученном растворе составляет $K_D \approx 0,0071$ (диссоциацию считать одностадийной).

Решение:



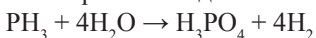
Пусть x — $n(P)$, y — $n(Si)$ в смеси.

$$x + y = 0,059$$

$$x + 2y = 0,0672 / 22,4 = 0,003$$

$$x = 0,001 \text{ моль}; y = 0,001 \text{ моль.}$$

Растворение в воде:



$$C_M(H_3PO_4) = 0,1 \text{ М.}$$

$$\alpha \approx (K_D / C_M)^{1/2} = 0,027$$

$$C(H^+) = 0,027 \cdot 0,1 = 0,0027 \text{ М;}$$

$$pH = -\lg(0,0027) = 2,6.$$

Разбалловка:

1. Написание уравнений реакции — по 3 балла (всего 9 баллов).
 2. Расчёт количеств веществ — 3 балла.
 3. Расчёт pH — 8 баллов.
- Итого: 20 баллов.

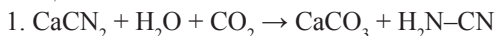
Задача 5

При лечении сахарного диабета второго типа часто применяют сахаросжигающий препарат (**X**). Синтезируют данное лекарство с помощью реакции между диметиламином и веществом **Y**. В результате получается вещество, которое содержит 37,19 % углерода, 8,58 % водорода, 54,23 % азота. Вещество **Y** может быть получено из цианамид кальция, обработанного водяным паром в присутствии углекислого газа или серной кислотой, после чего продукт подвергают димеризации под действием щелочей и при нагревании.

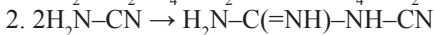
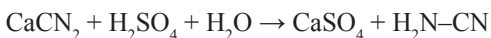
1. Представьте схемы синтеза указанных веществ и назовите их.
2. Рассчитайте сколько потребуется свободного вещества **X** и соляной кислоты, чтоб получить 100 г гидрохлорида данного препарата.
3. Какой из атомов азота вещества **X** будет протонироваться при его реакции с соляной кислотой?

Решение:

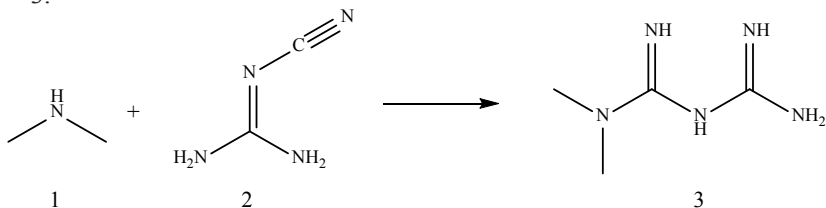
Вещество **Y**



или



3.



1 — *N*-метилметанамин, 2 — 2-цианогуанидин, 3 — метформин

$$M = 48,040 + 11,088 + 70,050 = 129,178 \text{ г/моль}$$

Проверка по массовым долям элементов в веществе **Y**:

$$w(\text{C}) = \frac{12,01 \cdot 4}{129,178} \cdot 100\% \approx 37,19\%$$

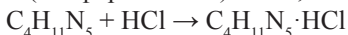
$$w(\text{H}) = \frac{1,008 \cdot 11}{129,178} \cdot 100\% \approx 8,58\%$$

$$w(\text{N}) = \frac{14,01 \cdot 5}{129,178} \cdot 100\% \approx 54,23\%$$

Чтобы получить 100 г гидрохлорида метформина:

$$M(\text{метформин}) = 48,040 + 11,088 + 70,050 = 129,178 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{метформин} \cdot \text{HCl}) = 129,178 + 36,458 = 165,636 \text{ г/моль}$$



Соотношение 1:1 $\rightarrow$ 1 моль метформина даёт 1 моль гидрохлорида.

Значит, масса метформина:

$$m(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5) = 129,178 / 165,636 \cdot 100 \approx 77,99 \text{ г}$$

Масса HCl в 100 г соли:

$$m(\text{HCl}) = 36,458 / 165,636 \cdot 100 \approx 22,01 \text{ г}$$

37 % HCl по массе

Плотность $\approx 1,19$ г/мл

Найдём массу 37 %-го раствора, содержащего 22,01 г чистого HCl:

$$m(\text{раствора}) = 22,01 / 0,37 \approx 59,49 \text{ г}$$

$$V = \rho m = 59,49 / 1,19 \approx 50,0 \text{ мл}$$

В молекуле метформина ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_5$) протонироваться будет вторичный атом азота в гуанидиновой группе, а именно — центральный атом азота, связанный с двумя аминогруппами и одной иминогруппой (тот, что находится между двумя $\text{C}=\text{N}$ -группами и имеет структуру $-\text{NH}-$ (вторичный амин в сопряжённой системе)). Гуанидиновая группа — это сильное органическое основание. При протонировании образуется резонансно-стабилизированный катион — гуанидиний-ион, в котором положительный заряд делокализован между тремя атомами азота. Таким образом, наиболее стабильная форма — в случае, когда протон присоединяется к центральному атому азота, потому что данный атом азота вторичный (связан с двумя углеродами и имеет свободную электронную пару). Протонирование позволяет максимально делокализовать положительный заряд по всей системе, включая обе гуанидиновые фрагменты.

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 5 баллов.

2. Расчёт п. 2 — 10 баллов.

3. Решение п. 3 — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

8 КЛАСС

Задача 1

Альнико (Alnico) — общее название ферромагнитных сплавов, содержащих в качестве основного компонента железо, а также алюминий и некоторые другие металлы. Такие сплавы обладают высокой остаточной намагниченностью и используются для изготовления постоянных магнитов.

Сплав маркировки Alnico 2 (плотность $6,8 \text{ г/см}^3$) содержит 10 % алюминия, 19 % никеля, 13 % кобальта и 3 % меди по массе. Кубик такого сплава со стороной 1 см поместили в стакан с раствором нитрата цинка. После некоторого времени, кубик извлекли из раствора, промыли водой и высушили. Масса кубика изменилась на 257 мг.

Принимаем во внимание, что одна грань кубика, соприкасающаяся с дном стакана, не вступает в реакцию.

1. Оцените толщину металла, выпавшего на поверхности кубика. При расчётах используйте молярные массы атомов с точностью до десятых.

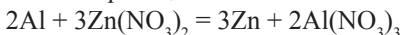
2. Образец сплава после обработки раствором нитрата цинка переплавили. Определите массовые доли металлов в переплавленном материале.

Справочная информация.

Металл	Fe	Al	Ni	Co	Cu	Zn
$\rho, \text{ г/см}^3$	7,8	2,7	8,9	8,9	8,9	7,1

Решение:

При опускании кубика в раствор нитрата цинка протекает следующая химическая реакция:



Пусть в реакцию вступило x моль алюминия, тогда на поверхности кубика выпадает $1,5x$ моль цинка. Можно записать изменение массы кубика:

$$\Delta m = m(\text{Zn}) - m(\text{Al}) = 65,4 \cdot 1,5x - 27x = 0,257$$

Решая уравнения находим количества и массы металлов:

$$n(\text{Al}) = x = 0,00361 \text{ моль}, m(\text{Al}) = 0,0976 \text{ г}$$

$$n(\text{Zn}) = 0,0054 \text{ моль}, m(\text{Zn}) = 0,355 \text{ г}$$

Оценим толщину выпавшего слоя цинка. Поскольку кубик будет лежать на дне сосуда, то в реакцию вступают только пять его поверхностей, площадь каждой составляет 1 см^2 . Общая площадь контакта составляет 5 см^2 . Зная плотность, можно определить суммарный объем выпавшего цинка:

$$V(\text{Zn}) = m(\text{Zn}) / \rho(\text{Zn}) = 0,355 / 7,1 = 0,05 \text{ см}^3$$

Тогда толщина выпавшего слоя

$$l = V / S = 0,05 / 5 = 0,01 \text{ см} = 100 \text{ мкм.}$$

Определим массовые доли в переплавленном после реакции сплаве. Очевидно, что объем кубика со стороной 1 см составляет 1 см^3 . Тогда начальная масса кубика равна

$$m(\text{куб}) = V\rho = 1 \cdot 6,8 = 6,8 \text{ г}$$

Зная массовые доли металлов в сплаве, можно определить их массы:

$$m(\text{Al}) = w(\text{Al}) \cdot m(\text{куб}) = 0,1 \cdot 6,8 = 0,68 \text{ г}$$

$$m(\text{Ni}) = 0,19 \cdot 6,8 = 1,292 \text{ г}$$

$$m(\text{Co}) = 0,13 \cdot 6,8 = 0,884 \text{ г}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,03 \cdot 6,8 = 0,204 \text{ г}$$

Основной компонент сплава — железо, его масса составляет

$$m(\text{Fe}) = m(\text{куб}) - m(\text{Al}) - m(\text{Ni}) - m(\text{Co}) - m(\text{Cu}) = 3,74 \text{ г}$$

В переплавленном материале поменяется только масса алюминия (часть его прореагировала) и добавляется выпавший на поверхности цинк (0,355 г).

$$m(\text{Al нов}) = 0,68 - 0,0976 = 0,5824 \text{ г}$$

$$m(\text{нов. куб}) = 6,8 + 0,257 = 7,057 \text{ г}$$

Теперь можно найти массовые доли металлов полученном сплаве:

$$w(\text{Fe}) = m(\text{Fe}) / m(\text{нов. куб}) = 3,74 / 7,057 = 0,53 \text{ или } 53 \%$$

$$w(\text{Al}) = 0,5824 / 7,057 = 0,083 \text{ или } 8,3 \%$$

$$w(\text{Ni}) = 0,183 \text{ или } 18,3 \%$$

$$w(\text{Co}) = 0,125 \text{ или } 12,5 \%$$

$$w(\text{Cu}) = 0,029 \text{ или } 2,9 \%$$

$$w(\text{Zn}) = 0,05 \text{ или } 5 \%$$

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 15 баллов.

2. Решение п. 2 — 10 баллов.

Итого: 25 баллов.

Задача 2

Стекла — вещества специфического строения, обладающие необычными свойствами. При производстве стёкол происходит процесс преобразования от вязкой жидкости до стеклообразного состояния (стеклование) при этом скорость остывания достаточно высока (так называемый термический шок). Стекла изготавливают из разнообразных материалов: из оксидов, карбонатов, фторидов, фосфатов и других соединений, при этом содержание компонентов может варьироваться в достаточно широком диапазоне. Химическую формулу стекла можно записывать разными способами, например, формулу обычного оконного стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$. Кроме того, для описания

состава стекла можно использовать мольные доли χ (или мольные проценты), входящих в его состав атомов (не считая атомов кислорода).

1. Рассчитайте мольные доли натрия и кальция в оконном стекле (без учёта атомов кислорода).

Для изготовления фосфатных стёкол используются чаще всего гидрофосфаты и карбонаты щелочных и щелочно-земельных металлов. Так, для получения фосфатного стекла, сплавляют гидрофосфат натрия с гидрофосфатом аммония при температуре 400–500 °С.

2. Рассчитайте массы навесок гидрофосфатов, необходимые для получения 5,000 г стекла, в котором на 1,000 г атомов натрия приходится 12,13 г атомов фосфора. Определите мольную долю атомов натрия (без учёта атомов кислорода) в полученном стекле. Запишите уравнение реакции образования стекла.

Решение:

1. Мольная доля атомов в стекле — отношение количества атомов конкретного элемента к общему количеству атомов в стекле (без учёта количества атомов кислорода):

$$\chi(\text{Na}) = \frac{n(\text{Na})}{n(\text{Na}) + n(\text{Ca}) + n(\text{Si})} = \frac{2}{2 + 1 + 6} = 0,222$$

$$\chi(\text{Ca}) = \frac{n(\text{Ca})}{n(\text{Na}) + n(\text{Ca}) + n(\text{Si})} = \frac{1}{2 + 1 + 6} = 0,111$$

2. Определим состав фосфатного стекла. Сначала рассчитаем количества атомов натрия и фосфора:

$$n(\text{Na}) = \frac{1}{23} = 0,04348 \text{ моль}$$

$$n(\text{P}) = \frac{12,13}{31} = 0,3913 \text{ моль}$$

Таким образом, можно рассчитать мольные доли натрия и фосфора:

$$\chi(\text{Na}) = \frac{n(\text{Na})}{n(\text{Na}) + n(\text{P})} = \frac{0,04348}{0,04348 + 0,3913} = 0,1$$

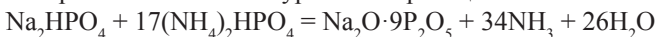
$$\chi(\text{P}) = \frac{n(\text{P})}{n(\text{Na}) + n(\text{P})} = 0,9$$

Для написания уравнения реакции нам потребуется определить соотношение между атомами натрия и атомами фосфора в полученном стекле.

Так как мольная доля натрия составляет 0,1, то мольная доля фосфора составляет $1 - 0,1 = 0,9$, то есть на 1 атом натрия приходится 9 атомов фосфора.

Тогда формулу стекла можно записать как NaP_9O_x , где количество кислорода можно определить, зная степени окисления натрия (+1) и фосфора (+5): $\text{Na}^+\text{P}^{+5}_9\text{O}^{-2}_{23}$ или $\text{Na}_{0,1}\text{P}_{0,9}\text{O}_{2,3}$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5$.

Теперь можно написать уравнения реакции:



Зная массу стекла, по уравнению реакции мы рассчитываем количества и массы реагентов, необходимых для его получения:

$$n(\text{стекла}) = \frac{m}{M(\text{Na}_2\text{O} \cdot 9\text{P}_2\text{O}_5) + n(\text{P})} = \frac{5}{1340} = 0,003731 \text{ моль}$$

$$n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = n(\text{стекла}) = 0,003731 \text{ моль}, m = 0,5300 \text{ г}$$

$$n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 17n(\text{стекла}) = 0,06343 \text{ моль}, m = 8,373 \text{ г}$$

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — 10 баллов.

2. Решение п. 2 — 15 баллов.

Итого: 25 баллов.

Задача 3

Ядерная медицина занимается применением радионуклидных препаратов в диагностике и лечении.

1. Фтор-18 используют для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ). Напишите уравнение радиоактивного превращения фтора-18, благодаря которой его используют в ПЭТ.

Активность фтора-18 равна $3,5 \cdot 10^{18}$ Бк/г*.

*Бк (Беккерель) — единица измерения активности радиоактивного источника, 1 Бк = 1 радиоактивный распад в секунду.

2. Для исследования человека необходимо принять дозу препарата, активность которой составляет 400 МБк. Рассчитайте количество атомов фтора-18, которую необходимо принять пациенту.

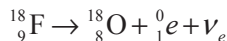
3. Для введения фтора-18 внутрь организма используют вещество «Фтор-дезоксиглюкоза», его формула $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{FO}_5$. Определите массу препарата, которую необходимо прописать пациенту перед исследованием.

4. Примерно 3 % превращения фтора-18 происходят благодаря электронному захвату. Напишите уравнение данной ядерной реакции.

5. Синтез фтора-18 часто происходит в самом медучреждении или рядом, облучая мишень кислорода-18 протонами. Напишите уравнение данной ядерной реакции.

Решение:

1. Так как фтор-18 используют для ПЭТ, то логично предположить, что его используют для генерации позитронов

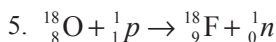
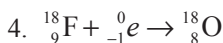


$$2. \quad m_{\text{F}} = \frac{400 \cdot 10^6}{3,5 \cdot 10^{18}} = 1,14 \cdot 10^{-10} \text{ г}$$

$$n_{\text{F}} = \frac{1,14 \cdot 10^{-10}}{18} = 6,33 \cdot 10^{-12} \text{ моль}$$

$$N_{\text{F}} = 6,33 \cdot 10^{-12} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,81 \cdot 10^{12}$$

$$3. \quad m = 6,33 \cdot 10^{-12} (6 \cdot 12 + 11 \cdot 1 + 1 \cdot 18 + 5 \cdot 16) = 1,15 \text{ нг}$$

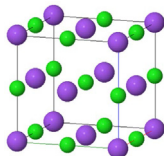


Разбалловка:

1. Уравнение β^+ распада — 5 баллов.
 2. Количество атомов (если используют массу фтора-19, то штраф — 1 балл) — 5 баллов.
 3. Масса вещества (если используют массу фтора-19, то штраф — 1 балл) — 5 баллов.
 4. Уравнение электронного захвата — 5 баллов.
 5. Уравнение протонного захвата — 5 баллов
- Итого: 25 баллов.

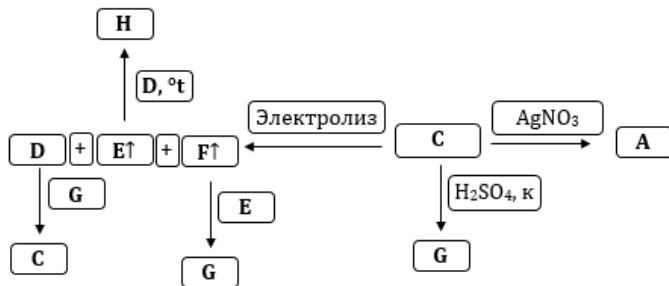
Задача 4

Бинарное вещество С очень часто используется в медицине. Его элементарная ячейка представляет собой куб со стороной 5,64 Å, плотность вещества 2170 кг/м³.



1. Определите вещество **C**, ответ подтвердите расчётами.

10 % раствор вещества **C** используют при отравлении организма солями серебра (*реакция 1*). Электролиз водного раствора вещества **C** (*реакция 2*) приводит к образованию трёх очень важных в промышленности продуктов, два из которых являются газообразными (относительная плотность газа **E** по неону при 300 °С и давлении 5 бар больше, чем у газа **F**). Интересно, что эти продукты могут реагировать между собой, например, **E** реагирует с **D** при нагревании (*реакция 3*), давая продукт **H**, ранее используемый в медицине в качестве антисептика. А реакция **F** и **E** (*реакция 4*) даёт продукт **G** (водный раствор которого синтезируется нашим организмом), который вступает в реакцию с **D** (*реакция 5*) с получением **C**. Обработка твёрдого **C** раствором концентрированной серной кислоты также даёт **G** (*реакция 6*).



2. Напишите уравнения реакций 1–6.

3. Зачем в нашем организме вырабатывается водный раствор **G**?

4. Как помогает вещество **C** при отравлениях солями серебра?

5. Какую массу вещества **C** необходимо взять, чтобы приготовить 3 л раствора, который используют при отравлении солями серебра? Плотность готового раствора составляет 1,07 г/мл.

Решение:

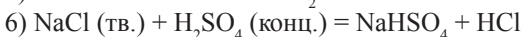
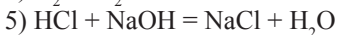
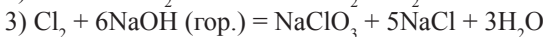
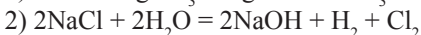
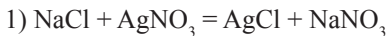
1. Проведём расчёт по кристаллической решётке. Объём куба — это сторона, возведённая в третью степень, ангстремы переведём в сантиметры (умножение на 10^{-8}), плотность в кг/м^3 переведём в г/см^3 . Количество больших шаров в элементарной ячейке равно 4, количество малых тоже 4. Следовательно, количество структурных единиц в одной элементарной ячейке равно четырём ($Z = 4$). Воспользуемся формулой для расчёта молярной массы по элементарной ячейке. Её не обязательно знать наизусть, достаточно провести цепочку логичных действий: масса ячейки равна произведению объёма ячейки на её плотность, если мы возьмём 1 моль таких ячеек, то по определению это будет молярная масса ячейки. Если же поделить молярную

массу ячейки на кол-во структурных единиц в ней, мы найдём молярную массу структурной единицы.

$$M = \frac{\rho a^3 N_A}{Z} = \frac{2,17 \cdot (5,64 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 58,59 \text{ г/моль}$$

Нецелая молярная масса, соотношение элементов 1 к 1 указывает, что **С** — это NaCl (**С** — соль).

2.



Электролиз хлорида натрия с получением двух газов — это получение хлора, водорода и гидроксида натрия. Отсюда **Д** — NaOH, чтобы понять какой газ **Е**, а какой **Г** можно воспользоваться подсказкой, что относительная плотность газа **Е** выше. В данном случае условия не важны, главное, что оба газа остаются газами при данных условиях, плотность больше будет у того, у кого больше молярная масса. Поэтому **Е** — Cl₂, **Г** — H₂.

3. Соляная кислота — один из главных компонентов желудочного сока. Служит для переваривания пищи, активируя ферменты и создавая кислую среду.

4. Принцип действия — связывание ионов серебра в нерастворимый хлорид.

5.

$$m_{\text{р-ра}} = V\rho = 3000 \cdot 1,07 = 3210 \text{ г}$$

$$m_{\text{С}} = \omega m_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 3210 = 321 \text{ г}$$

Этот пункт можно выполнить даже не зная, что такое вещество **С**.

Разбалловка:

1. Формула вещества **С** — 1 балл, расчёт молярной массы **С** по кристаллической решётке — 3 балла (всего 4 балла).

2. Верные уравнения реакций 1–6 — по 2 балла за реакцию (если неверные коэффициенты — по 1 баллу). За указание в реакции 6 сульфата натрия 1 балл вместо 2 баллов (всего 12 баллов).

3. Верная причина выработки соляной кислоты в организме — 3 балла.

4. Верное описание принципа действия хлорида натрия при отравлении солями серебра — 3 балла.

5. Расчёт массы **С** — 3 балла.

Итого: 25 баллов.

9 КЛАСС

Задача 1

В колбе находится 100 мл водного раствора трёх кислот **А**, **Б** и **В**. Всего в состав раствора входят атомы пяти элементов. Известно, что **А** участвует в процессе пищеварения человека, а **Б** перегоняется при температуре 124,3 °С, образуя раствор плотностью 1,5 г/мл с молярной концентрацией 8,77 М, содержащий 47,6 % **Б** по массе. Также известно, что **В** — крайне ядовитая легколетучая жидкость, а массовая доля одного из элементов в ней равна 2,32 %, растворы этой кислоты легко гидролизуются с выделением малореакционноспособного газа и образованием гидроксилamina.

Для полной нейтрализации 10 мл раствора необходимо 20,0 мл 1,25 М раствора NaOH. Если раствор после нейтрализации выпарить, а сухой остаток осторожно прокалить без доступа воздуха, то выделится 0,4203 г газа.

Если на 1 мл исходного раствора подействовать избытком раствора нитрата серебра, выделится 0,3871 г осадка.

1. Определите кислоты **А**, **Б** и **В**.
2. Запишите уравнения всех протекающих реакций.
3. Определите концентрации кислот **А**, **Б** и **В** в исходном растворе.

Примечание: все молярные массы в этой задаче вычисляйте с двумя знаками после запятой.

Решение:

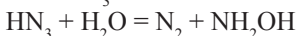
1. По условию задачи можно понять, что **А** — это хлороводородная кислота HCl, содержащаяся в желудочном соке. Седативным действием обладают бромиды щелочных металлов, поэтому **Б** — бромоводородная кислота HBr. В состав водного раствора, таким образом, входят атомы элементов H, Cl, Br и O (в составе воды H₂O). Ещё один, пятый, элемент должен входить в состав кислоты **В**.

Попытаемся вычислить состав **В** из указанного значения массовой доли. 2,33 % массы, вероятно, приходится на водород. Если предположить, что кислота **В** одноосновная, то её молярная масса равна 43 г/моль. Такую молярную массу имеют кислоты HOCN (циановая), HCNO (фульминовая) и HN₃ (азидоводородная). Всем условиям задачи удовлетворяет только кислота HN₃ — это действительно легколетучее, очень ядовитое вещество, проявляющее в водном растворе слабокислые свойства.

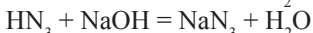
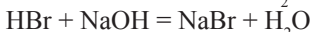
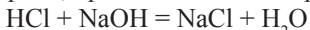
А — HCl

Б — HBr

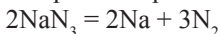
В — HN₃



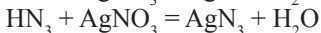
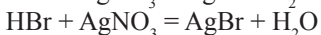
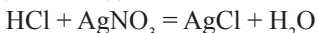
2. При нейтрализации кислот образуется водный раствор трёх солей: хлорида, бромида и азиды натрия:



Сухие соли NaCl и NaBr, как известно, термически устойчивы, а NaN₃ при нагревании разлагается:



Хлорид, бромид и азид серебра — малорастворимые соли, поэтому при добавлении избытка раствора AgNO₃ к исходному раствору они будут выпадать в осадок:



3. По массе выделившегося азота можно вычислить содержание HN₃ в исходном растворе:

$$n(\text{N}_2) = 0,015 \text{ моль} \Rightarrow n(\text{NaN}_3) = 0,010 \text{ моль} \Rightarrow n(\text{HN}_3) = 0,010 \text{ моль} \cdot 10 = 0,10 \text{ моль}.$$

Теперь найдём массы HBr и HCl в исходном растворе.

Сумма количеств кислот в исходном растворе равна 0,25 моль (так как для нейтрализации 100 мл раствора понадобится в 10 раз больше NaOH, чем для нейтрализации 10 мл этого раствора):

$$n(\text{HCl}) + n(\text{HBr}) + n(\text{HN}_3) = 0,25 \text{ моль}.$$

$$n(\text{HN}_3) = 0,10 \text{ моль} \Rightarrow n(\text{HCl}) + n(\text{HBr}) = 0,15 \text{ моль};$$

Пусть $n(\text{HCl}) = x$ моль, тогда $n(\text{HBr}) = 0,15 - x$ моль.

В 1 мл раствора содержится 0,01x моль HCl, 0,01(0,15 - x) моль HBr и 0,001 моль HN₃.

При реакции с AgNO₃ образуется 0,01x моль AgCl, 0,01(0,15 - x) моль AgBr и 0,001 моль AgN₃.

Зная массу полученного осадка смеси солей серебра, составим уравнение: $0,01 \cdot 143,32x + 0,01(0,15 - x) \cdot 187,77 + 0,001 \cdot 149,90 = 0,3871$

Отсюда $x = n(\text{HCl}) = 0,1$ моль; тогда $n(\text{HBr}) = 0,05$ моль.

Следовательно, в исходном растворе объёмом 100 мл:

$$m(\text{HCl}) = 3,65 \text{ г}; m(\text{HBr}) = 4,05 \text{ г}; m(\text{HN}_3) = 4,30 \text{ г}.$$

Разбалловка:

1. Правильно определённые вещества **А**, **Б** и **В** — по 2 балла (всего 6 баллов).
2. Каждая правильно уравнённая реакция — 1 балл (всего 7 баллов).
3. Каждое правильно вычисленное значение концентрации — 4 балла (всего 12 баллов).

Итого: 25 баллов.

Задача 2

«Загадка фиолетового пламени»

При нагревании навески технического продукта **X** (реакция 1) массой 49,00 г выделилось 11,2 л газа **Y** (объём измерен при давлении 98,4 кПа и температуре 25 °С) и образовался твёрдый остаток, представляющий собой смесь бинарного соединения **Q** и нелетучей инертной примеси **I**, которая не разлагается и не реагирует в условиях эксперимента. Известно, что соединение **I** является тугоплавким оксидом и используется в высокотемпературном металлургическом процессе для получения простого вещества **E**, являющегося неметаллом (реакция 2). Вещество **E** существует в нескольких аллотропных модификациях, одна из которых способна самовоспламеняться на воздухе. При внесении раствора соединения **Q** пламя окрашивается в фиолетовый цвет. Соединение **Q** образует гранецентрированную кубическую кристаллическую решётку с постоянной 6,29 Å, имеет плотность 1,984 г/см³ и имеет четыре формульные единицы. Соединение **X** является очень опасным в обращении. Если его растереть с серой, то произойдёт химическая реакция со взрывом (реакция 3), а если взять аналог соединения **X** с таким же качественным составом **P**, то реакция пойдёт без взрыва (реакция 4).

1. Определите формулы веществ **X**, **Y**, **Q**, **I**, **E** и **P**. Ответ подтвердите расчётами.
2. Определите массовую долю вещества **X** в техническом продукте.
3. Напишите все химические реакции, указанные в условии задачи.
4. Объясните, почему вещество **P** обладает меньшей взрывчатой опасностью при трении с восстановителями.

Решение:

1. Вещество **Q** при внесении в пламя окрашивается в фиолетовый цвет, следовательно, оно содержит калий и ещё один химический элемент. Предположим, что соединение **Q** имеет ионную кристаллическую решётку. Для гранецентрированной кубической решётки характерно число формульных единиц $Z = 4$. Тогда молярная масса вещества **Q** будет равна:

Q — это соединение **KA**

$$M(\mathbf{Q}) = A_r(\mathbf{K}) + A_r(\mathbf{A})$$

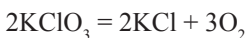
$$M = \frac{\rho a^3 N_A}{Z} = \frac{1,984 \cdot 10^6 \cdot (0,629 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{4} = 74,3 \text{ г/моль}$$

$A_r(\mathbf{A}) = 74,3 - 39 = 35,3$, что очень похоже на хлор. Следовательно, вещество **Q** — это хлорид калия.

Определим количество вещества газа **Y**:

$$n(Y) = \frac{pV}{RT} = \frac{98,4 \cdot 10^3 \cdot 11,2 \cdot 10^{-3}}{8,31 \cdot 298} = 0,445 \text{ моль}$$

Поскольку веществом **Q** является хлорид калия, то вероятнее всего газ **Y** — это кислород O_2 , а **X** — соль кислородсодержащей кислоты хлора. По условию задачи сказано, что **X** и **P** имеют одинаковый качественный состав, и при растирании вещества **X** с серой происходит взрыв, а в реакции с веществом **P** взрыва нет. Следовательно, веществом **X** является хлорат калия $KClO_3$, а веществом **P** — перхлорат калия $KClO_4$. Подтвердим эту гипотезу расчётом:



$$n(KCl) = n(KClO_3) = 2n(O_2) / 3$$

$$n(KCl) = 2 \cdot 0,445 / 3 = 0,2967 \text{ моль}$$

$$\text{Масса твёрдого остатка} = 49,00 - 0,445 \cdot 32 = 34,76 \text{ г}$$

$$m(KCl) = 0,2967 \cdot 74,5 = 22,12 \text{ г}$$

$$m(I) = 34,76 - 22,12 = 12,64 \text{ г}$$

$$m(KClO_3) = 0,2967 \cdot 122,5 = 36,35 \text{ г}$$

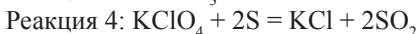
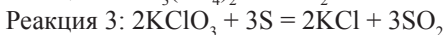
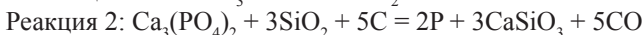
$$\text{Масса технического продукта} = 12,64 + 36,35 = 48,99 \text{ г} \approx 49,00 \text{ г}$$

Следовательно, наша гипотеза подтвердилась.

Среди простых веществ аллотропную модификацию может проявлять углерод, фосфор, сера и некоторые другие вещества. Фосфор способен самовоспламеняться на воздухе. Поэтому, скорее всего веществом **E** является фосфор. Вещество **I** используется для промышленного получения фосфора и является тугоплавким оксидом. Это диоксид кремния. Таким образом, **X** — $KClO_3$, **Y** — O_2 , **Q** — KCl , **I** — SiO_2 , **E** — фосфор **P** или P_4 и **P** — $KClO_4$.

2. Массовая доля $KClO_3$ в техническом продукте:

$$w = \frac{36,45}{49} \cdot 100\% = 74,18\%$$



4. $KClO_3$ — сильный окислитель, при трении с серой локальный разогрев инициирует быструю экзотермическую реакцию, скорость которой нарастает лавинообразно из-за выделения тепла и газов. $KClO_4$ — термически более стабилен, для начала реакции с серой требуется более высокий начальный нагрев; скорость разложения/восстановления иона ClO_4^- ниже из-за большей

прочности связи Cl–O и симметрии тетраэдрического аниона, что увеличивает энергию активации восстановления. Поэтому трение с серой обычно приводит к горению, а не к детонации.

Разбалловка:

1. Формулы веществ **X**, **Y**, **Q**, **I**, **E** и **P** — по 1 баллу (всего 6 баллов).
 2. Расчёт из п. 1 — 5 баллов.
 3. Расчёт из п. 2 — 5 баллов.
 4. Написание реакций — по 1 баллу (всего 4 балла)
 5. Объяснение п. 4 — 5 баллов.
- Итого: 25 баллов.

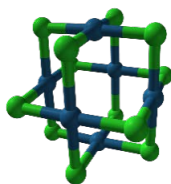
Задача 3

Вещество	Массовая доля X	Массовая доля Y
A	0,73308	0,26692
B	0,57522	0,41888
C	0,58382	0,21257
D	0,61514	0,22397
E	0,65000	0,23667
F	0,65000	0,23667

Вещество **E** в настоящее время широко применяется в медицине как противораковое средство (цитотоксический препарат алкилирующего действия).

E получают в несколько стадий из **A**; **A** имеет низкую растворимость в воде, однако растворяется в солянокислом растворе с образованием **B**, которое имеет ярко выраженные кислотные свойства. Полученный раствор имеет насыщенный красный цвет. При взаимодействии **B** и концентрированного раствора NH_3 образуется **C**, при кипячении которого в концентрированной HCl при $t^\circ = 100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–4 ч последовательно образуются вещества **D** и **E**. При охлаждении полученного раствора жёлтого цвета выпадает грязно-зелёный осадок **F**. Известно, что **E** и **F** имеют одинаковый химический состав, но характеризуются разной растворимостью в H_2O : **E** — 2,5 г / 100 г H_2O ; **F** — 0,1 г / 100 г H_2O при 25 $^\circ\text{C}$.

1. Определите молекулярные формулы веществ **A–F**.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Предложите структурные формулы **E** и **F**, если известно, что кластер вещества **A** имеет следующую структуру:



4. Объясните почему **A** плохо растворяется в H_2O , но может быть растворен в водном растворе HCl .

5. Объясните различную растворимость **E** и **F** в воде.

Решение:

A является бинарным веществом, состоящим из элементов **X** и **Y**, т.к. сумма массовых долей этих элементов равна 1.

Составим молекулярную формулу **A**: $X_m Y_n$, m, n — натуральные числа.

Система уравнений:

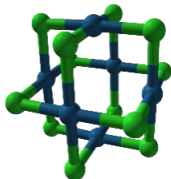
$$M(X_m Y_n) = mM(X) + nM(Y)$$

$$mM(X) = 0,73308M(X_m Y_n)$$

$$nM(Y) = 0,26692M(X_m Y_n)$$

Решать данную систему предлагается методом подбора.

Соотношение между **X** и **Y** определяем из структуры кластера вещества **A**:



$m = 1$ и $n = 2$ или $m = 2$ и $n = 1$.

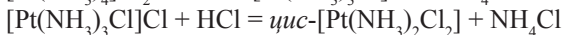
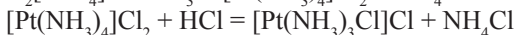
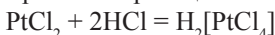
$$M(X_m Y_n) = M(X) + M(Y)$$

$$M(X) = 0,73308M(X_m Y_n)$$

$$M(Y) = 0,26692M(X_m Y_n)$$

Необходимо подобрать **Y** = O, S, F, Cl, Br... При этом значение $M(X)$ должно совпадать с молярной массой элемента из Периодической системы. Цвета растворов указывают на то, что металл, скорее всего, переходный. Условиям системы удовлетворяет **X** = Pt, **Y** = Cl и $m = 1$ и $n = 2$. Искомое соединение — $PtCl_2$ (хлорид платины(II)).

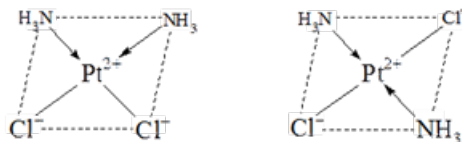
Уравнения реакций:



Вещество	Массовая доля X	Массовая доля Y
A — PtCl_2	0,73308	0,26692
B — $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$	0,57522	0,41888
C — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	0,58382	0,21257
D — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$	0,61514	0,22397
E — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	0,65000	0,23667
F — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	0,65000	0,23667

A — PtCl_2 плохо растворяется в H_2O , но может быть растворен в водном растворе HCl , так как растворение сопровождается образованием комплексного иона $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

E и **F** являются геометрическими изомерами. На плоско-квадратную геометрию комплекса указывает строение кластера $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$.



E — *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ **F** — *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Транс-изомер образует плотную симметричную кристаллическую решётку, что приводит к сильным межмолекулярным взаимодействиям и высокой энергии кристаллической решётки. *Цис*-изомер — более асимметричная геометрия, что ослабляет решётку и облегчает гидратацию (взаимодействие с H_2O).

Цис-изомер имеет заметный дипольный момент, благоприятный для растворов; *транс* — нулевой (симметричный), менее полярен.

Разбалловка:

1. Формулы веществ **A–F** — по 1 баллу (всего 6 баллов)
2. Написание реакций — по 1 баллу (всего 4 балла)
3. Структурные формулы **E** и **F** — по 5 баллов (всего 10 баллов)
4. Объяснение п. 4 — 2 балла.
5. Объяснение п. 5 — 3 балла.

Итого: 25 баллов.

Задача 4

Водород — перспективный источник энергии. В небольших количествах его хранят в баллонах объёмом 40 л с давлением до 15 МПа при температуре 25 °С.

1. Оцените массу водорода, которую может вместить такой баллон (считая газ идеальным).

2. Какого цвета обычно баллон с водородом?

3. Определите массу угля, сжигание которого в кислороде, даст столько же энергии, сколько можно получить при сжигании в кислороде всего объёма водорода из баллона. Теплота образования воды составляет 243 кДж/моль, углекислого газа 395 кДж/моль.

В лаборатории для использования водорода помимо баллонов с газом используют электролиз воды.

4. Рассчитайте время, необходимое для генерации такой же массы водорода, которое содержит баллон с водородом, если процесс вести при силе тока 200 мА. Выход по току 100 %.

Решение:

$$1. \quad n = \frac{pV}{RT} = \frac{15000 \cdot 40}{8,31 \cdot 298} = 242,17 \text{ моль}; \quad m = 2 \cdot 242,17 = 484,34 \text{ г}$$

2. Зелёный.

3. Найдём количество теплоты, выделяющееся при сгорании водорода из баллона: $Q = 242,17 \cdot 243 = 58847,31$ кДж.

Количество вещества углерода:

$$n = \frac{Q}{Q_{\text{обр.}}} = \frac{58847,31}{395} = 148,98 \text{ моль}$$

Масса углерода: $m = 12 \cdot 148,98 = 1787,76$ г

4. Катодный процесс при электролизе воды:

$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2\text{e} = \text{H}_2 (\text{г}) + 2\text{OH}^- (\text{водн.})$, следовательно, для получения 1 моль водорода нужно 2 моль электронов ($z = 2$)

$$t = \frac{nFz}{I} = \frac{242,17 \cdot 96500 \cdot 2}{0,2} = 233694050 \text{ с} = 7,4 \text{ года}$$

Разбалловка:

1. Расчёт количества вещества и массы водорода — по 3 балла (всего 6 баллов).

2. Указание цвета — 3 балла.

3. Расчёт количества теплоты при сгорании водорода — 3 балла, расчёт количества вещества и массы углерода — по 3 балла (всего 9 баллов).

4. Нахождение z — 3 балла.

5. Нахождение времени — 4 балла.

Итого: 25 баллов.

Задача 1**Нанотрубки под кислотным ударом: оптимизация функционализации**

Углеродные нанотрубки (УНТ) — это уникальные наноматериалы, обладающие выдающимися механическими, электрическими и термическими свойствами. Благодаря их полый структуре и высокой удельной поверхности, они обладают огромным потенциалом для применения в медицине, в частности, для адресной доставки лекарственных веществ. Однако, использование УНТ в биологических системах ограничено их низкой биосовместимостью и склонностью к агрегации в водных средах.

Для решения этих проблем применяют химическую функционализацию поверхности УНТ, в частности, окислительную обработку, которая не только повышает их диспергируемость, но и создаёт активные центры для дальнейшего присоединения биомолекул. Среди методов окисления наиболее распространены обработка азотной кислотой, использование смеси азотной и серной кислот, жёсткое окисление перманганатом калия и другие. Наибольшую эффективность демонстрирует окисление концентрированной азотной кислотой, поскольку оно приводит к образованию наибольшей концентрации карбоксильных, гидроксильных, лактонных и фенольных групп на поверхности УНТ, что значительно улучшает их биосовместимость.

Одним из наиболее распространённых методов количественного определения, приведённых выше кислородсодержащих групп, является метод обратного титрования с использованием стандартизованных растворов NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и HCl . Для измерения концентрации функциональных групп были взяты четыре навески образца окисленных УНТ каждая массой 0,01 г и добавлены по 10 см³ 0,02 н растворов NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и HCl . Для достижения точки эквивалентности в каждом случае были затрачены растворы титрантов объёмом 8,8, 6,4, 5,8, и 9,7 см³ HCl (по метиловому оранжевому), HCl (по фенолфталеину), HCl (по фенолфталеину) и NaOH (по фенолфталеину) 0.02 н растворами соответственно.

1. Используя знания о химической активности кислородсодержащих органических соединениях, определите, какие функциональные группы будут реагировать с NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и HCl .

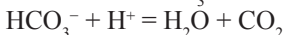
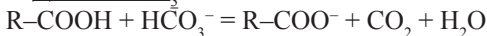
2. Напишите схему обратного титрования для использования каждого стандартного раствора в определении концентрации групп на поверхности УНТ. Если в химическую реакцию вступают несколько функциональных групп, то объедините их в одну схему.

3. Определите концентрацию функциональных групп (в ммоль/г) — карбоксильных, гидроксильных, лактонных и фенольных групп на поверхности УНТ по результатам обратного титрования.

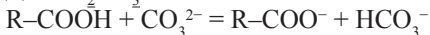
Решение:

1. С NaHCO_3 будут реагировать только карбоксильные группы. Это вызвано тем, что гидрокарбонат натрия является кислой солью и будет реагировать с функциональными группами, которые явно проявляют кислотные свойства. Фенол не проявляет достаточно сильных кислотных свойств для проведения реакции. С Na_2CO_3 будут реагировать карбоксильные и лактонные группы. С NaOH будут реагировать карбоксильные, лактонные и фенольные группы. С HCl будут реагировать только спиртовые группы.

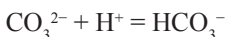
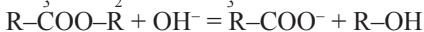
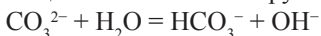
2. Для NaHCO_3 :



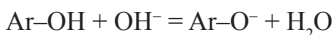
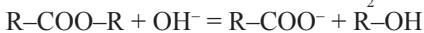
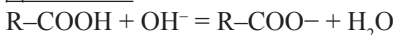
Для Na_2CO_3 :



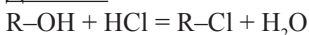
Na_2CO_3 гидролизуетсся с образованием гидроксид иона, который вступает в реакцию с лактонными группами:



Для NaOH :



Для HCl :



3. Концентрацию карбоксильных групп найдём по результатам титрования избытка гидрокарбоната натрия соляной кислотой:

$$C(\text{R}-\text{COOH}) = \frac{1000(0,01 \cdot 0,02 - 0,0088 \cdot 0,02)}{0,01} = 2,4 \text{ ммоль/г}$$

Концентрацию гидроксильных групп найдём по результатам титрования избытка соляной кислоты гидроксидом натрия:

$$C(\text{R}-\text{OH}) = \frac{1000(0,01 \cdot 0,02 - 0,0097 \cdot 0,02)}{0,01} = 0,6 \text{ ммоль/г}$$

Суммарную концентрацию карбоксильной, лактонной и фенольной групп найдём по результатам титрования избытка гидроксида натрия соляной кислотой:

$$C(R-COOH, Ar-OH, R-CO-OR) = \frac{1000(0,01 \cdot 0,02 - 0,0058 \cdot 0,02)}{0,01} = 8,4 \text{ ммоль/г}$$

Суммарную концентрацию карбоксильной и лактонной групп найдём по результатам титрования избытка карбоната натрия соляной кислотой:

$$C(R-COOH, R-CO-OR) = \frac{1000(0,01 \cdot 0,02 - 0,0064 \cdot 0,02)}{0,01} = 7,2 \text{ ммоль/г}$$

Исходя из того, что сумма концентраций карбоксильной и лактонной групп равна 7,2 ммоль/г, а концентрация карбоксильной группы 2,4 ммоль/г, то концентрация лактонных групп равна:

$$C(R-COO-R) = 7,2 - 2,4 = 4,8 \text{ ммоль/г}$$

Исходя из того, что сумма концентраций карбоксильной, лактонной и фенольной групп равна 8,4 ммоль/г, а концентрация карбоксильной и лактонной групп 7,2 ммоль/г, то концентрация фенольных групп равна:

$$C(Ar-OH) = 8,4 - 7,2 = 1,2 \text{ ммоль/г}$$

Разбалловка:

1. Решение п. 1 — по 2 балла за вещество (всего 8 баллов).
2. Решение п. 2 — 7 баллов.
3. Решение п. 3 — 5 баллов.

Итого: 20 баллов.

Задача 2

Кислотность среды, количественно описываемая водородным показателем pH, оказывает большое влияние на растворимость осадков, образованных солями многоосновных кислот. В живых организмах изменение кислотности внутренних жидкостей может иногда приводить к образованию камней. Так, в почках в зависимости от диеты могут образовываться камни различного типа. Однако самый распространённый тип почечных камней складывается из солей двухосновной кислоты $H_2C_2O_4$.

Для того, чтобы разобраться более детально в том, как pH влияет на образование осадков солей многоосновных кислот, юный химик решил провести следующий эксперимент. Он взял четыре химических стакана и добавил в каждый 50 мл 0,30 М водного раствора соли магния (в первый стакан — лактат, во второй — ацетат, в третий — дихлорацетат, в последний — пропионат). Далее в каждый стакан последовательно добавил ещё два

раствора: 50 мл 0,30 М соляной кислоты и, после перемешивания, 1 мл 2 % раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Растворы в двух стаканах остались прозрачными, а два других стали мутными.

Помогите юному химику объяснить произошедшие с растворами изменения. Для этого ответьте на следующие вопросы.

1. Как называются органические кислоты, соли которых упомянуты в тексте задачи? Приведите структурные формулы этих кислот.

2. Разместите четыре органические кислоты (образующие лактат, ацетат, дихлорацетат и пропионат) в ряд по мере увеличения константы их диссоциации. Дайте объяснение такому расположению кислот в ряду.

3. Дайте общепринятое общее название смесей, которые аналогичны той, что была получена после прибавления соляной кислоты к водному раствору соли магния? Для каких целей используют такого рода смеси? Выведите уравнение, которое связывает рН такой смеси с соотношением компонентов в растворе. В каком стакане рН раствора будет самый высокий, а в каком самый низкий?

4. Дайте название веществу X, которое в двух стаканах привело к образованию мутных растворов. Оцените растворимость (в мг на 100 г воды) этого вещества в чистой воде. В каких стаканах появилась муть? Объясните, почему в некоторых стаканах образовалась муть, а в некоторых — нет.

Свои ответы и объяснения подтверждайте расчётами, для чего используйте следующие справочные данные: константа диссоциации кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по первой ступени равна $5,37 \cdot 10^{-2}$, а по второй ступени $5,37 \cdot 10^{-5}$, константа растворимости соли X равна $8,51 \cdot 10^{-5}$.

Решение:

1. Кислота (соль):

Молочная/2-гидроксипропановая, α -гидроксипропионовая $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ (лактат);

уксусная/этановая CH_3COOH (ацетат);

дихлоруксусная/дихлорэтановая Cl_2CHCOOH (дихлорацетат);

пропионовая/пропановая $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ (пропионат);

щавелевая/этандиовая $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (оксалат).

2. Можно дать для этих четырёх карбоновых кислот единую общую формулу: $\text{X}_1\text{CH}(\text{X}_2)\text{COOH}$. Величина константы диссоциации карбоновых кислот $\text{X}_1\text{CH}(\text{X}_2)\text{COOH}$ связана с знаком индуктивного эффекта заместителей X_1 и X_2 при α атоме углерода (см. таблицу). Константа диссоциации увеличивается в ряду кислот: пропионовая < уксусная < молочная < дихлоруксусная.

кислота	X ₁ (знак I-эффекта)	X ₂ (знак I-эффекта)
пропионовая	H (0)	CH ₃ (+I)
уксусная	H (0)	H (0)
молочная	OH (–I)	CH ₃ (+I)
дихлоруксусная	Cl (–I)	Cl (–I)

3. Найдём брутто-концентрацию ионов магния, карбоксилата, хлорида и водорода в растворе перед добавлением оксалата натрия:

$$C(\text{Mg}^{2+}) = 0,30 \cdot 50 / (50 + 50) = 0,15 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{RCOO}^-) = 2C(\text{Mg}^{2+}) = 0,30 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{Cl}^-) = 0,30 \cdot 50 / (50 + 50) = 0,15 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}^+) = 0,30 \cdot 50 / (50 + 50) = 0,15 \text{ моль/л}.$$

Лактат, ацетат, дихлорацетат и пропионат — это соли органических кислот средней силы (кислоты — слабые электролиты). После прибавления соляной кислоты к раствору карбоксилата магния происходит вытеснение из соли магния более слабой кислоты более сильной кислотой:



Следовательно, раствор перед прибавлением оксалата натрия представляет собой смесь слабодиссоциирующей кислоты НА и её соли. Такие смеси называют буферными. Соотношение молярных концентраций органической кислоты и карбоксилата получилось равным $[\text{A}^-] / [\text{HA}] = 1$, значит pH такого раствора численно будет равен $\text{p}K_a$ органической кислоты. Последнее утверждение следует из уравнения Гендерсона — Хассельбаха $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg([\text{A}^-]/[\text{HA}])$. Получаем, что наименьший pH будет в стакане с дихлорацетатом (соль самой сильной из четырёх кислот), а наибольший — в стакане с пропионатом (соль самой слабой кислоты).

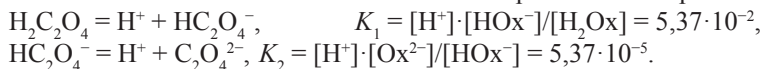
4. Взвесь образована кристаллами малорастворимого в воде оксалата магния MgC_2O_4 (вещество X). Растворимость в чистой воде можно оценить с помощью константы растворимости K_{sp} : $s = K_{\text{sp}}^{0,5} = 9,23 \cdot 10^{-3}$ моль/л или 104 мг оксалата магния на 100 г воды.

Муть образовалась в стаканах с солями двух наиболее слабых кислот из набора: в стакане с пропионатом и в стакане с ацетатом.

В растворе после прибавления оксалата натрия концентрации компонентов буферной смеси в 100 раз выше брутто-концентрации оксалата. Действительно, с 1 мл 2 % раствора оксалата натрия в стакан вносится приблизительно $1 \cdot 0,02 / (2 \cdot 23 + 2 \cdot 12 + 4 \cdot 16) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль оксалата, тогда как в растворе имеется примерно 0,015 моль (= 0,15 М · 0,1 л) лактата/ацетата/дихлорацетата/пропионата и столько же соответствующей кислоты. Следовательно, компоненты буферной

смеси поддерживают постоянным рН раствора, и стоит задача определения растворимости оксалата магния при различных значениях рН.

Соотношение между концентрацией щавелевой кислоты H_2Ox , гидрооксалат HOx^- и оксалат Ox^{2-} ионами меняется при изменении $\text{pH} = 10^{-\text{pH}}$:



Равновесие между осадком малорастворимого оксалата магния и его насыщенным раствором количественно описывается константой растворимости K_{sp} :



а осадок (взвесь) кристаллов оксалата магния выпадает в том случае, если ионное произведение ИП (произведение концентраций катионов магния и оксалат-анионов) превышает константу растворимости: $\text{ИП} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{Ox}^{2-}] > K_{\text{sp}}$.

Используя приведённые выше формулы, можем получить следующие соотношения.

$$\beta(\text{Ox}^{2-}) = [\text{Ox}^{2-}] / C(\text{оксалат}) = [\text{Ox}^{2-}] / ([\text{Ox}^{2-}] + [\text{HOx}^-] + [\text{H}_2\text{Ox}]) = (1 + [\text{H}^+] / K_2 + [\text{H}^+]^2 / (K_1 \cdot K_2))^{-1};$$

осадок выпадает, если $\text{ИП} = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{Ox}^{2-}] = [\text{Mg}^{2+}] \cdot C(\text{оксалат}) \beta(\text{Ox}^{2-}) > \text{ПР}$, т. е. $0,15 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot \{1 + [\text{H}^+] / (5,37 \cdot 10^{-5}) + [\text{H}^+]^2 / (5,37 \cdot 10^{-2} \cdot 5,37 \cdot 10^{-5})\}^{-1} > 8,51 \cdot 10^{-5}$, неравенство выполняется при $[\text{H}^+] < 8,81 \cdot 10^{-5}$ или $\text{pH} > 4,06$.

Так как в полученных буферных растворах $\text{pH} = \text{p}K_a$, то образование осадка позволяет получить оценку $\text{p}K_a$: в случае уксусной и пропионовой кислот $\text{p}K_a > 4,06$, а в случае молочной и дихлоруксусной $\text{p}K_a < 4,06$.

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.

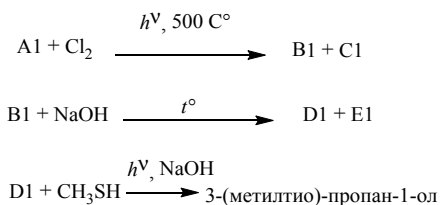
Итого: 20 баллов.

Задача 3

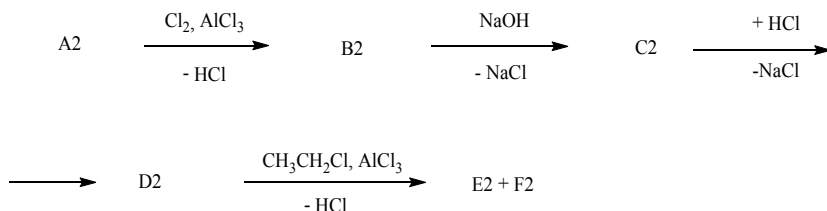
Однажды российский Император издал указ для пивоваров со всей страны обеспечить государев двор вкуснейшим напитком. В то же время на носу была встреча с иностранными делегациями, где помимо политических дел планировался конкурс на лучший образец пива. Лучшие пивовары страны усердно взялись за дело и наварили несколько бочек различных сортов пенного напитка. Однако хитрые заморцы решили сжульничать и накануне конкурса втихаря добавили уксуснокислых бактерий в бочки с готовым пивом. Эту проделку заметил один из пивоваров с химическим образованием — Василий Петрович.

Он понял, что заражённое пиво уже не спасти и решил за ночь подготовить одну-единственную бочку с пивом, которую затем и выставить на конкурс. Так получилось, что как раз в его распоряжении оставалась одна бочка с незревшим пивом. Взяв пробу из бочки, Василий Петрович понял, что, добавив в него ряд ароматных веществ, он смог бы добиться шикарного вкуса пива и победить в конкурсе, уделав жуликов! Поразмыслив, он остановил свой выбор на синтезе пяти веществ: 3-(метилтио)-пропан-1-оле, 4-этилфеноле, линалооле, гераниоле и неролидоле. Восстановите цепочки синтетических превращений, чтоб получить в распоряжение данные ароматные вещества, что позволит Василию Петровичу добавить их в пиво и сделать напиток, который победит в конкурсе на лучший сорт пива! А там уже и политические дела лучше пойдут.

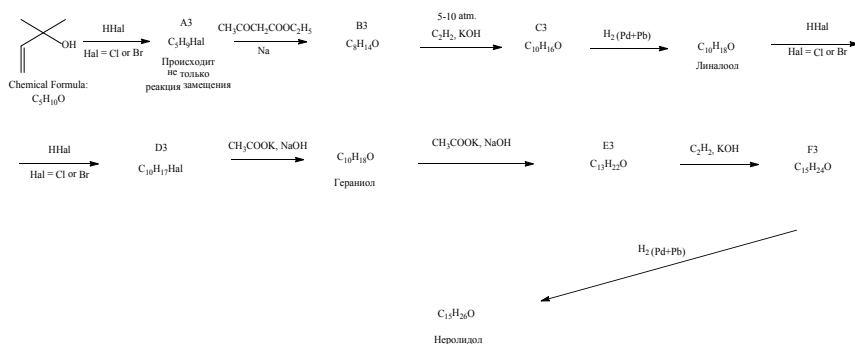
1. 3-(метилтио)-пропан-1-ол



2. 4-этилфенол



3. Линалоол, гераниол и неролидол



1. 3-(метилтио)-пропан-1-ол



1. По 1,25 балла за реакцию (всего 20 баллов).

Итого: 20 баллов.

Задача 4

«Страницы из истории химии: А. Е. Чичибабин»

В 1935 году на опытном заводе произошла тяжелейшая авария со взрывом реактора, в результате которой погибла дочь выдающегося химика-органика Алексея Евгеньевича Чичибабина, работавшая там инженером-технологом. Она руководила процессом получения ценного промежуточного продукта **П** для производства азокрасителей. Исходным сырьём служило ароматическое соединение **А**. При исследовании его свойств 12,8 г вещества **А** растворили в 1000 г сероуглерода. Полученный раствор замерзал при температуре $-111,983^{\circ}\text{C}$. Известно, что температура замерзания чистого сероуглерода составляет $-111,600^{\circ}\text{C}$, а его криоскопическая постоянная равна $3,83^{\circ}\text{C}\cdot\text{кг/моль}$. Процесс получения продукта **П** заключался во взаимодействии расплава вещества **А** с купоросным маслом **С** при температуре $\sim 180^{\circ}\text{C}$ и избыточном давлении в герметичном реакторе.

Параллельно с трагическими событиями, сам А. Е. Чичибабин совершил одно из своих величайших открытий — разработал прямой метод синтеза гетероциклических аминов, крайне востребованных в фармацевтике (например, для получения препарата пироксикам). Исходным соединением служит гетероароматическое основание **Б** с характерным неприятным «рыбным» запахом. К нему добавляют реагент **В**, который синтезируют непосредственно перед использованием. Для этого через сжиженный газ с резким запахом **Г** пропускают пары **Г** и растворяют металлический натрий. На первой стадии раствор приобретает интенсивную синюю окраску, которую затем, при испарении **Г**, сменяет осадок твёрдого реактива **В**. Смесь **Б** и **В** нагревают. При этом выделяется горючий газ **Д** и образуется натриевая соль. Её последующий гидролиз приводит к целевому продукту **Е**. Его элементный анализ дал следующие результаты: $w(\text{C}) = 63,77\%$, $w(\text{H}) = 6,37\%$. Соединение **Е** проявляет свойства основания.

Примечание: понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально криоскопической постоянной K и моляльности раствора (моль вещества/кг растворителя) — C_m : $\Delta T = KC_m$

1. Определите формулы и структуры веществ **П**, **А**, **С**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е**. Ответ подтвердите расчётом, если необходимо.

2. Напишите уравнение реакции получения продукта **П** из вещества **А**. Как называется этот тип реакции в ароматическом ряду? Дайте подробное объяснение условиям проведения данного процесса:

а) почему продукт **П** является преимущественно бета-изомером (а не альфа-)? С чем связана необходимость вести процесс именно при высокой ($\sim 180^{\circ}\text{C}$) температуре?

б) для чего необходимо создавать избыточное давление в реакторе? Укажите не менее двух причин, связанных со свойствами реагентов.

3. На основе технического описания аварии проанализируйте её причины: «При осмотре места аварии установлено, что предохранительный клапан для сброса паров и газов был закупорен продуктом реакции. Запорный вентиль для экстренного слива реакционной массы также оказался забит кристаллическими отложениями. Шкала показывающего манометра была разбита. При попытке обслуживающего персонала стравить давление, ослабив болты фланцевой крышки, произошёл её срыв. Содержимое реактора в виде раскалённой жидкой и парообразной массы было мгновенно выброшено в цех». Какие физико-химические свойства веществ **A** и **II** способствовали созданию аварийной ситуации? Какие правила техники безопасности были грубо нарушены?

4. Приведите уравнения реакций: а) получения реагента **B**; б) двух стадий основного синтеза.

Решение:

1. Определим изменение температуры замерзания раствора соединения **A**:
 $\Delta T = -111,600 - (-111,983) = 0,383 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\Delta T = K C_m$$

$$\Delta T = \frac{K_m(A) \cdot 1000}{M(A) \cdot m(\text{CS}_2)}$$

$$M(A) = \frac{K_m(A) \cdot 1000}{\Delta T \cdot m(\text{CS}_2)} = \frac{3,83 \cdot 12,8 \cdot 1000}{0,383 \cdot 1000} = 128 \text{ г/моль}$$

Определим формулу вещества через общую формулу аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$:

$$12n + 2n - 6 = 128$$

$$14n = 134$$

$$n = 9,57$$

Следовательно, это не гомолог бензола. Проверим вещество на наличие конденсированных ароматических систем. Ближайший аналог это C_{10}H_8 (нафталин). Проверим его молярную массу:

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 12 \cdot 10 + 8 = 128 \text{ г/моль}$$

Вещество **C** — купоросное масло — это концентрированная серная кислота.

Взаимодействие нафталина с концентрированной серной кислотой при высокой температуре и давлении приводит к образованию нафталин-2-сульфокислоты (вещество **II**).

Вещество **B** является ароматическим соединением с гетероатомом (кислород, азот, сера или другие). Свидетельство о синей окраски при пропускании

паров вещества Г через раствор вещества Г с натрием говорит о том, что вещество Г — это аммиак NH_3 . Тогда вещество В — это амид натрия NaNH_2 .

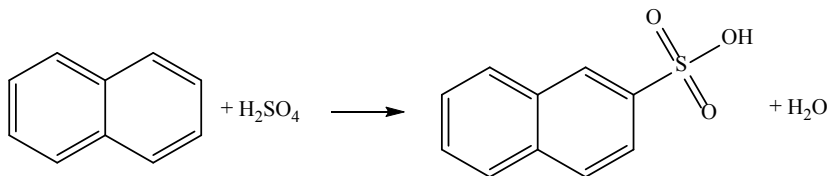
Так как на первой стадии участвует азотсодержащее соединение, то реагент второй стадии содержит азот. Определим формулу вещества $\text{E C}_x\text{H}_y\text{N}_z$:

$$w(\text{N}) = 100 \% - 63,77 \% - 6,37 \% = 29,86 \%$$

$$x:y:z = 63,77/12 : 6,37/1 : 29,86/14 = 5,314:6,37:2,133 = 2,492:2,987:1 = 2,5:3:1 = 5:6:2$$

Таким образом, формула вещества $\text{E C}_5\text{H}_6\text{N}_2$. Наличие пяти атомов углерода и шести атомов водорода подтверждает сохранение ароматичности соединения. Следовательно, исходным соединением Б с «рыбным» запахом является пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Продуктом реакции пиридина (вещество Б) с амидом натрия (вещество В) при нагревании приводит к образованию 2-аминопиридинат натрия и водорода (вещество Д). Гидролиз 2-аминопиридината натрия приводит к образованию 2-аминопиридина (вещество Е)

2.



Это реакция электрофильного замещения в ароматическом ядре — сульфирование.

а) при температуре ниже 80°C образуется кинетический продукт — 1-изомер. При $160\text{--}180^\circ\text{C}$ он термодинамически изомеризуется в более стабильный 2-изомер, так как в нём меньше стерических препятствий. Высокая температура обеспечивает термодинамический контроль процесса;

б) избыточное давление необходимо для:

1) предотвращения сублимации нафталина ($t_{\text{возг}} \sim 80^\circ\text{C}$), чтобы он оставался в жидкой фазе;

2) повышения температуры кипения реакционной смеси (в основном, серной кислоты и воды) для проведения процесса при 180°C без выкипания.

3. 1) Продукт II (сульфокислота) имеет высокую температуру плавления и ограниченную растворимость, что приводило к его кристаллизации и забиванию коммуникаций.

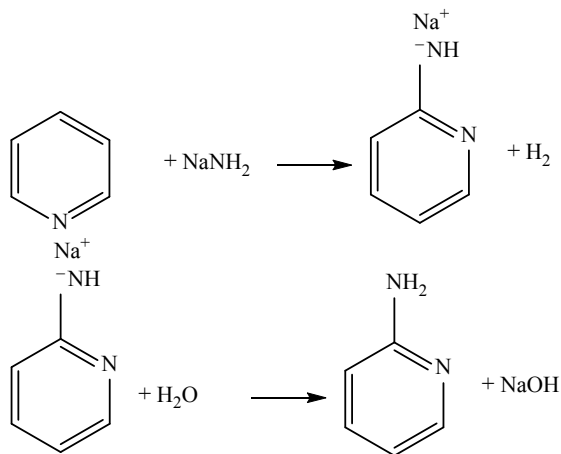
2) Вещество А (нафталин) летуче и может сублимироваться, возможно, способствуя отложениям.

3) В ходе реакции образуется вода в виде перегретого пара, создающего давление.

Нарушения ТБ: Неисправность контрольно-измерительных приборов (манометр); несвоевременная очистка предохранительных клапанов и аварийных линий; проведение опасных работ (ослабление болтов) под давлением.

4. а) $2\text{Na} + 2\text{NH}_3(\text{ж}) \rightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ (образуется синий раствор сольватированного электрона)

б)



Разбалловка:

1. Определение структурных формул веществ — по 1 баллу (всего 8 баллов).

2. Написание реакции — 2 балла, объяснение изомерии — 1 балл, объяснение температуры — 1 балл, объяснение влияния давления — по 1 баллу за каждую причину (всего 6 баллов).

3. Объяснение п. 3 — 4 балла.

4. Уравнения реакций из п. 4 — по 1 баллу (всего 2 балла).

Итого: 20 баллов.

Задача 5

Большинство данных о химических и физических явлениях были собраны на высоте, близкой к нулевой высоте над уровнем моря. Однако, в горах, данные процессы могут протекать по-другому. Предлагаем Вам обсудить влияние высоты на различные процессы:

1. При подъёме в горы у путешественников часто наблюдается горная болезнь из-за уменьшения количества кислорода в крови, что связано

с уменьшением его растворимости в водных растворах. Растворимость газа в воде линейно зависит от его парциального давления. Парциальное давление газа — это давление, которое оказывал бы отдельный газ в смеси газов, если бы он один занимал весь объём при той же температуре. Парциальное давление газа в смеси можно рассчитать по формуле: $P_i = X_i \times P_{\text{общ}}$, где: P_i — парциальное давление i -го газа; X_i — молярная доля i -го газа в смеси, а $P_{\text{общ}}$ — общее давление смеси газов. Растворимость кислорода в воде составляет 9 мг/л при 20 °С при парциальном давлении кислорода 1 атм. Рассчитайте растворимость кислорода в воде при температуре 20 °С на высоте уровня моря и на смотровой площадке Роза Пик (Краснодарский край) высотой 2320 м. Состав воздуха (по объёму): 78,084 % азота, 20,9476 % кислорода, 0,934 % аргона, 0,0314 % диоксида углерода.

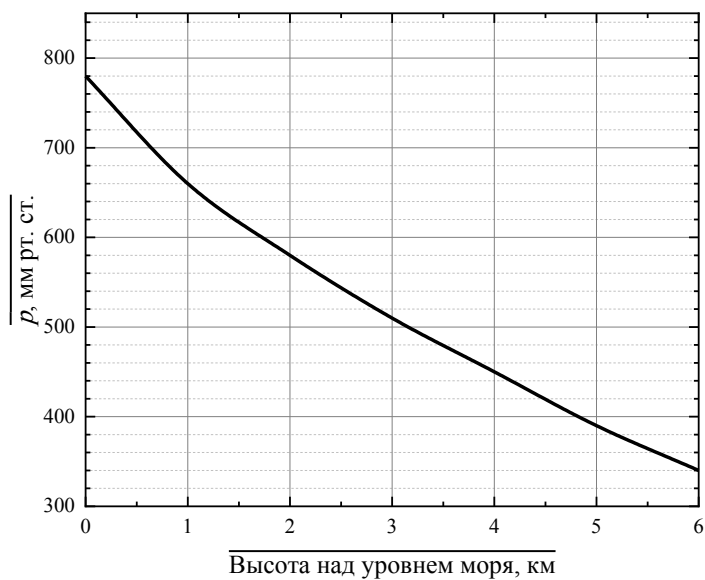
2. Наоборот, при глубоководном дайвинге давление возрастает, поэтому растворимость газов увеличивается. В таких условиях дышать сжатым воздухом становится небезопасно. Поэтому при погружении на 50 и более метров используется кислородно-гелиевая смесь. Рассчитайте, какова должна быть объёмная доля кислорода в такой смеси, чтобы при погружении на 200 м растворимость кислорода в крови соответствовала растворимости этого газа на уровне моря. Гидростатическое давление воды растёт приблизительно на 1 атм каждые 10 м.

3. Говорят, что в горах воздух «особенно лёгкий» Действительно, при увеличении высоты, плотность воздуха падает. Рассчитайте плотность воздуха при температуре 25 °С на уровне моря и на Ключевской Сопке высотой 4750 м (Камчатский край) при температуре 5 °С.

4. Скорость гидролиза мочевины в кипящей воде при проведении реакции на уровне моря составляет 0.013 моль/л·мин при начальной концентрации мочевины 1,8 моль/л. Температурный коэффициент гидролиза мочевины составляет 2,5. Рассчитайте скорость гидролиза мочевины той же концентрации в кипящей воде на горе Эльбрус (Карачаево-Черкесия, Кабардино-Балкария) высотой 5642 м. Напишите уравнение гидролиза мочевины. Запишите кинетическое уравнение реакции и рассчитайте константу скорости реакции (в кипящей на Эльбрусе воде), если порядок реакции по мочеvine равен 1. Через сколько времени разложится половина мочевины в кипящей воде на Эльбрусе при начальной концентрации мочевины 1 моль/л?

Справочная информация:

Зависимость давления воздуха от высоты.



Зависимость температуры кипения воды от атмосферного давления
(1 кПа = 0,0986923 атм = 7,50062 мм рт. ст.):

p , кПа	t° , °C	p , кПа	t° , °C	p , кПа	t° , °C
5,0	32,88	91,5	97,17	101,325	100,00
10,0	45,82	92,0	97,32	101,5	100,05
15,0	53,98	92,5	97,47	102,0	100,19
20,0	60,07	93,0	97,62	102,5	100,32
25,0	64,98	93,5	97,76	103,0	100,46
30,0	69,11	94,0	97,91	103,5	100,60
35,0	72,70	94,5	98,06	104,0	100,73
40,0	75,88	95,0	98,21	104,5	100,87
45,0	78,74	95,5	98,35	105,0	101,00
50,0	81,34	96,0	98,50	105,5	101,14
55,0	83,73	96,5	98,64	106,0	101,27
60,0	85,95	97,0	98,78	106,5	101,40
65,0	88,02	97,5	98,93	107,0	101,54
70,0	89,96	98,0	99,07	107,5	101,67

75,0	91,78	98,5	99,21	108,0	101,80
80,0	93,51	99,0	99,35	108,5	101,93
85,0	95,15	99,5	99,49	109,0	102,06
90,0	96,71	100,0	99,63	109,5	102,19
90,5	96,87	100,5	99,77	110,0	102,32
91,0	97,02	101,0	99,91	115,0	103,59

Кинетическое уравнение реакции $A \rightarrow B$ первого порядка в интегральной форме: $[A]_t = C_0(A) \cdot e^{-kt}$, где $[A]_t$ — концентрация реагента А через время t после начала реакции, $C_0(A)$ — начальная концентрация реагента А, k — константа скорости реакции.

Универсальная газовая постоянная: $R = 0.082057 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$

Решение:

1) Мольная доля кислорода равна объёмной доле кислорода в воздухе

$$X_{O_2} = 20,9476 \% = 0,209476$$

Рассчитаем парциальное давление кислорода на уровне моря

Давление на уровне моря: $p_{\text{общ}} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$

Парциальное давление кислорода:

$$p_{O_2} = X_{O_2} \cdot p_{\text{общ}} = 0,209 \cdot 1 \text{ атм} = 0,209 \text{ атм}$$

По условию, известна растворимость при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$ равен 9 мг/л. Известно, что растворимость кислорода прямо пропорциональна парциальному давлению. Поэтому, при парциальном давлении 0,209 атм, растворимость кислорода составляет:

$$s_{\text{ур. моря}} = 9 \text{ мг/л} \cdot 0,209 = 1,88 \text{ мг/л}$$

Теперь рассчитаем парциальное давление кислорода на смотровой площадке Роза Пик (2320 м). Исходя из графика зависимости атмосферного давления от высоты, общее давление составляет $p_{\text{общ}} = 560 \text{ мм рт. ст.} = 0,737 \text{ атм}$

Парциальное давление кислорода:

$$p_{O_2} = X_{O_2} \cdot p_{\text{общ}} = 0,209 \cdot 0,737 \text{ атм} = 0,154 \text{ атм}$$

При парциальном давлении 0,154 атм, растворимость кислорода составляет:

$$s_{\text{Роза Пик}} = 9 \text{ мг/л} \cdot 0,154 = 1,39 \text{ мг/л}$$

2) Выразим плотность из уравнения Менделеева — Клапейрона

$$pV = nRT, n = m / M, \rho = m / V$$

Следовательно, плотность равна:

$$\rho = pM / RT$$

Мольные доли газов равна объёмным долям газов в воздухе

$$X_{O_2} = 0,209476; X_{N_2} = 0,78084; X_{Ar} = 0,00934; X_{CO_2} = 0,000314$$

Молярная масса сухого воздуха с учётом состава составляет:

$$M_{\text{возд}} = X_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + X_{\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + X_{\text{Ar}} \cdot M_{\text{Ar}} + X_{\text{CO}_2} \cdot M_{\text{CO}_2} = 0,78084 \cdot 28,02 + 0,209476 \cdot 32,00 + 0,00934 \cdot 39,95 + 0,000314 \cdot 44,01 = 28,96 \text{ г/моль}$$

Плотность воздуха на уровне моря, где давление равно 1 атм, а температура 25 °С (298,15 К):

$$\rho_{\text{ур.моря}} = pM / RT = 1 \text{ атм} \cdot 28,96 \text{ г/моль} / (0,082057 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 298,15 \text{ К}) = 1,184 \text{ г/л}$$

На Ключевской сопке (4750 м) давление (по графику) равно 400 мм рт. ст. = 0,5263 атм, температура по условию задачи равна 5 °С (278,15 К).

Плотность воздуха составляет:

$$\rho_{\text{Кл.соп.}} = pM / RT = 0,5263 \text{ атм} \cdot 28,96 \text{ г/моль} / (0,082057 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 278,15 \text{ К}) = 0,668 \text{ г/л.}$$

3) Скорость гидролиза мочевины на Эльбрусе

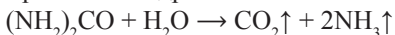
На уровне моря: $v_0 = 0,013 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$ при $C_0 = 1,8 \text{ моль/л}$, $t_{\text{кип ур.моря}} = 100 \text{ °С}$.

Температурный коэффициент $\gamma = 2,5$

На Эльбрусе: высота 5642 м, из графика находим атмосферное давление на этой высоте $p = 380 \text{ мм рт. ст.} = 50,65 \text{ кПа}$. По таблице находим температуру кипения воды при данной температуре — около $t_{\text{кип. Эльбрус}} = 81 \text{ °С}$.

Исходя из правила Вант-Гоффа, при температурном коэффициенте 2,5, скорость реакции при понижении температуры на 20 °С уменьшится в $2,5^2$ раза. Таким образом, на вершине Эльбруса скорость гидролиза мочевины составит: $v_{\text{Эльбрус}} = 0,013 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин}) / 2,5^2 = 0,00208 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$.

Уравнение гидролиза мочевины:



Кинетическое уравнение реакции $v = k \cdot [(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$.

$$k = v / [(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0,00208 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин}) / 1,8 \text{ моль/л} = 0,00116 \text{ 1/мин.}$$

Кинетическое уравнение в интегральной форме:

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_t = C_0((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot e^{-kt}$$

Половина мочевины разложится при таком времени $t_{1/2}$, где

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]_{t_{1/2}} = 0,5 C_0((\text{NH}_2)_2\text{CO}).$$

$$\text{Таким образом: } 0,5 C_0((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = C_0((\text{NH}_2)_2\text{CO}) \cdot e^{-kt_{1/2}}$$

$$\text{Откуда } e^{-kt_{1/2}} = 0,5$$

$$-kt_{1/2} = \ln 0,5 = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = 0,693 / (0,00116 \text{ 1/мин}) = 600 \text{ мин} = 10 \text{ часов}$$

Разбалловка:

1. Правильный расчёт растворимости кислорода в воде при температуре 20 °С на высоте уровня моря — 2 балла. Правильный расчёт растворимости кислорода в воде при температуре 20 °С на смотровой площадке Роза

Пик — 3 балла (1 балл, если правильно определено атмосферное давление на высоте) (всего 5 баллов).

2. Правильный расчёт плотности воздуха при температуре 25 °С на уровне моря — 1 балл. Правильный расчёт плотности воздуха при температуре 5 °С на Ключевской Сопке — 2 балла (1 балл, если правильно определено атмосферное давление на высоте) (всего 3 балла).

3. Уравнение гидролиза мочевины — 1 балл. Правильный расчёт скорости гидролиза мочевины на Эльбрусе — 5 баллов (1 балл, если правильно определено атмосферное давление на высоте, 2 балла — если правильно определено атмосферное давление на высоте и температура кипения воды). Кинетическое уравнение реакции — 1 балл. Правильный расчёт константы скорости реакции гидролиза мочевины в кипящей на Эльбрусе воде — 2 балла. Правильный расчёт времени полуразложения мочевины — 3 балла (всего 12 баллов).

Итого: 20 баллов.

11 КЛАСС

Задача 1

Аминокислоты играют одну из ключевых ролей в организме человека. Они являются мономерными звеньями белков, ферментов, некоторые являются нейромедиаторами. В структуру аминокислот входят как минимум одна карбоксильная группа и одна аминогруппа, что обеспечивает их химическую активность. Существует огромное разнообразие аминокислот, как и всех органических соединений.

Растворы аминокислот представляют собой интересный объект для исследований, так как, например, при изменении pH среды присутствует та или иная ионная форма аминокислоты. Контроль за pH раствора является важным требованием не только в органическом синтезе, но и в количественном анализе. Одним из воспроизводимых, селективных и точных методов определения аминокислот является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Она заключается в селективном разделении веществ на колонке с последующим детектированием.

В одну испытательную лабораторию с ВЭЖХ и спектрофотометрическим детектором прислали высушенный образец массой 0,0200 г для определения двух аминокислот: глутаминовой кислоты и лизина. Методика заключалась в растворении образца в 500 мкл воды, отбора аликвоты 100 мкл раствора, 300 мкл боратного буферного раствора с pH 9,5 и 100 мкл дериватизиру-

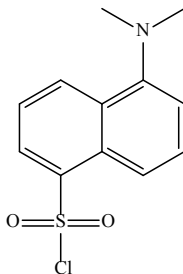


Рис. 4. Структурная формула дансилхлорида

ющего агента — дансилхлорида (рис. 4). Раствор тщательно перемешивают и оставляют в термостате при 75 °С на 15 минут. Затем добавляют 10 мкл ледяной уксусной кислоты. Растворы центрифугируют и отбирают супернатант и определяют концентрацию аминокислот.

Градуировочную зависимость строили в аналогичных условиях для 100 мкл градуировочного раствора каждой аминокислоты. Уравнение зависимости площади пика от концентрации аминокислоты имеет следующий вид: $S = 5664,2 \cdot C + 44115$ в диапазоне концентраций 10–300 мкг/мл. Уравнение линейной регрессии для лизина: $S = 4728,2 \cdot C + 29105$ в диапазоне концентраций 10–300 мкг/мл. Площадь пика, отвечающего глутаминовой кислоте и лизину равны 606284 и 320854 соответственно.

1. Определите эмпирическую и структурную формулу аминокислоты, если массовые доли углерода, водорода и кислорода равны 32,00 %, 6,71 %, 42,63 %, соответственно.

2. Определите мольную долю каждой ионной формы этой аминокислоты при pH 2,0, 7,0. Определите изоэлектрическую точку этой аминокислоты и нарисуйте структурную формулу цвиттер-иона, если $K_{a1} = 4,6 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 2,6 \cdot 10^{-10}$. Нарисуйте ионные формы этой аминокислоты, которые представлены в наибольшей степени при этих значениях pH.

3. Почему в ВЭЖХ анализе аминокислот важно соблюдать pH среды? Какая схема реакции образования дансил-производного? Какая функциональная группа образуется между дансилхлоридом и аминогруппой от аминокислоты?

4. Определите концентрацию каждой аминокислоты в 500 мкл раствора? Какая массовая доля (в процентах) каждой аминокислоты в высушенном образце?

Решение:

1. Проверим, равна ли сумма массовых долей химических элементов 100 %:

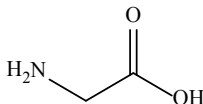
32,00 + 6,71 + 42,63 = 81,34 %, что не равно 100 %

Так как это аминокислота, следовательно, оставшаяся массовая доля приходится на азот.

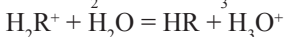
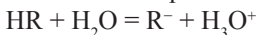
$w(N) = 18,66 \%$

$n(C) : n(H) : n(O) : n(N) = 2,66 : 6,71 : 2,66 : 1,33 = 2 : 5 : 2 : 1$

$C_2H_5NO_2$. Это глицин.



2. Рассмотрим ионные равновесия, происходящие в растворе глицина в зависимости от pH:



$$K_1 = \frac{[R^-][H_3O^+]}{[HR]}$$

$$K_2 = \frac{[HR][H_3O^+]}{[H_2R^+]}$$

$$C_0[H_2R^+] = [H_2R^+] + \frac{K_1[H_2R^+]}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2[H_2R^+]}{[H_3O^+]^2}$$

$$\alpha_0 = \frac{[H_2R^+]}{C_0[H_2R^+]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} + \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2}}$$

$$\alpha[HR] = \frac{[HR]}{C_0[H_2R^+]} = \frac{K_1}{[H_3O^+]} \alpha_0$$

$$\alpha[R^-] = \frac{[R^-]}{C_0[H_2R^+]} = \frac{K_1K_2}{[H_3O^+]^2} \alpha_0$$

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

рН раствора	Концентрация H^+ , моль/л	α_0 или α (катиона)	α (цвиттер-ион)	α (анион)
2,0	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,68	0,32	$8,2 \cdot 10^{-9}$
7,0	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,997	0,0026

Изоэлектрическая точка — это рН раствора аминокислоты, при которой суммарный заряд аминокислоты равен 0.

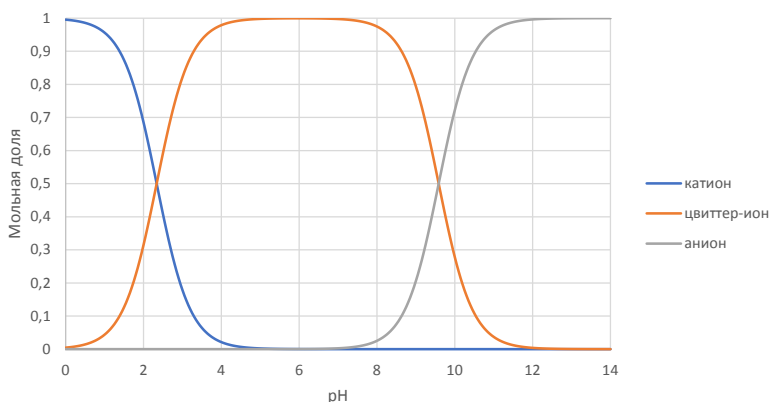


$$pK_{a1} = -\lg(4,6 \cdot 10^{-3}) = 2,34$$

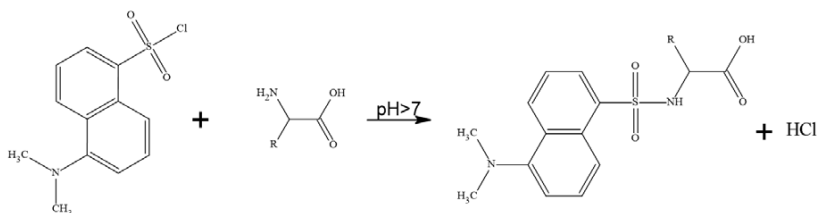
$$pK_{a2} = -\lg(2,6 \cdot 10^{-10}) = 9,59$$

$$pI = (pK_1 + pK_2) / 2 = 5,97$$

Диаграмма мольных долей каждой ионной формы глицина в зависимости от рН представлена ниже:



3. Химическая реакция между дансилхлоридом и аминогруппой аминокислоты должна происходить при $pH > 7$, потому что в присутствии этого диапазона рН аминогруппа при альфа-атоме углерода находится в незаряженном форме в большей степени. Это обеспечивает более полному протеканию химической реакции между модификатором и аминокислотами с образованием сульфамидной связи $-\text{SO}_2-\text{NH}-$.



4. Концентрация глутаминовой кислоты в аликвоте:

$$C(\text{Glu}) = (606284 - 44115) / 5664,2 = 99,25 \text{ мкг/мл}$$

Концентрация лизина в аликвоте:

$$C(\text{Lys}) = (320854 - 29105) / 4728,2 = 61,70 \text{ мкг/мл}$$

С учетом разбавления в 5 раз:

$$C(\text{Glu}) = 99,25 \cdot 5 = 496,25 \text{ мкг/мл}$$

$$C(\text{Lys}) = 61,70 \cdot 5 = 308,5 \text{ мкг/мл}$$

Массовая доля аминокислоты в образце массой 0,0200 г:

$$w(\text{Glu}) = \frac{496,25 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 100\%}{0,0200} = 1,24\%$$

$$w(\text{Lys}) = \frac{308,5 \cdot 0,5 \cdot 10^{-6} \cdot 100\%}{0,0200} = 0,77\%$$

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.

Итого: 20 баллов.

Задача 2

«Сейчас как жажнет!»

Соединение **X** представляет собой соль, которая использовалась в Средние века в качестве компонента для взрывных устройств благодаря высокой реакционной способности и взрывоопасности. В его состав входит четыре химических элемента. Основным элементом в составе вещества **X** является металл **A**, ионы которого дают качественную реакцию почти на все галогенид-ионы. Аллотропные модификации элемента **B** находят широкое применение в электролизе, электронике, адресной доставке лекарственных веществ, строительных работах и других областях. Простое вещество на основе элемента **C** образуется как побочный продукт по реакции диазотирования этиламина. Элемент **D** образуют простое вещество, имеющее характерный резкий запах и голубоватый цвет в жидком состоянии.

Синтез соединения **X** проводят путём реакции нитрата металла **A** с этанолом в присутствии азотной кислоты, а в ходе синтеза одним из летучих промежуточных продуктов является органическое соединение, которое можно обнаружить с помощью качественной реакции «серебряного зеркала».

Количественный состав соединения **X** следующий: $w(\text{A}) = 71,97\%$, $w(\text{B}) = 8,01\%$, $w(\text{C}) = 9,34\%$. Молярная масса вещества **X** составляет 899,31 г/моль.

Несмотря на то, что **X** является неорганическим соединением, для него существуют структурные изомеры. Однако, известно, что в соединении **X** присутствует связь **A-B-A**, как в борах и **X** является циклическим соединением.

1. Определите химические элементы **A**, **B**, **C** и **D**, входящие в состав соединения **X**. Напишите уравнение реакции синтеза вещества **X**.

2. Какой галоген не даёт качественную реакцию с ионами металла **A**? Напишите 4 аллотропные модификации элемента **B**, а также приведите ещё хотя бы один элемент, который может проявлять явление аллотропии. Напишите уравнение химической реакции диазотирования этиламина.

3. Определите молекулярную формулу соединения **X**. Нарисуйте его структурную формулу. Как иначе атомы **B**, **C** и **D** могут связываться друг с другом?

4. Напишите уравнение химической реакции разложения соединения **X**. Изменение энтропии и изменение энтальпии для реакции разложения: $\Delta_r S_{298}^0 = 250 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ и $\Delta_r H_{298}^0 = -300 \text{ кДж}/\text{моль}$. Определите изменение энергии Гиббса при температуре 25°C , сделайте вывод о направлении протекания процесса и вычислите термодинамическую константу равновесия для этой реакции при температуре 25°C .

Решение:

1. Металл **A**, который даёт качественные реакции почти на все галогенид-ионы — это серебро, так как ионы серебра дают осадки с ионами Cl^- , Br^- и I^- . Намёк на аллотропные модификации говорит о том, что это возможно фосфор, углерод, сера или другие химические элементы. Однако, угольные электроды применяются в электролизе, углеродные нанотрубки и фуллерены находят применение в электронике, а графен и его производные находят применение в адресной доставке лекарственных веществ. Поэтому, элемент **B** — это углерод. Реакция диазотирования этиламина (первичного амина) протекает с образованием этанола (спирт) и молекулярного азота (побочный продукт). Следовательно, элемент **C** — это азот. Молекулярный кислород способен поддерживать пламя глестей лучины, поэтому, элемент **D** — это кислород. Таким образом:

A – Ag

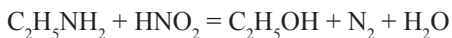
B – C

C – N

D – O



2. Фторид серебра является растворимым соединением, поэтому качественная реакция на фторид ионы с участием ионов серебра не работает. Для углерода существуют следующие аллотропные модификации: алмаз, графит, графен, углеродные нанотрубки, фуллерены, карбин и другие. Аллотропию могут проявлять ещё фосфор и сера.



3. Найдём молекулярную формулу соединения. Но для начала найдём массовую долю кислорода в соединении **X**:

$$w(\text{O}) = 100 \% - 71,97 \% - 8,01 \% - 9,34 \% = 10,68 \%$$

$$n(\text{Ag}):n(\text{C}):n(\text{N}):n(\text{O}) = 71,97/107,9 : 8,01/12,0 : 9,34/14,0 : 10,68/16,0 = 0,67:0,67:0,67:0,67 = 1:1:1:1$$

Простейшая формула соединения **X** – AgCNO .

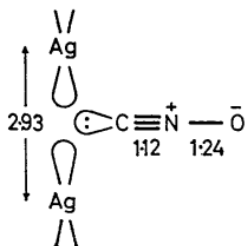
$$\text{Молекулярная масса } \text{AgCNO} = 107,9 + 12 + 14 + 16 = 149,9$$

Найдём коэффициент пропорциональности через молекулярную массу из условия задачи:

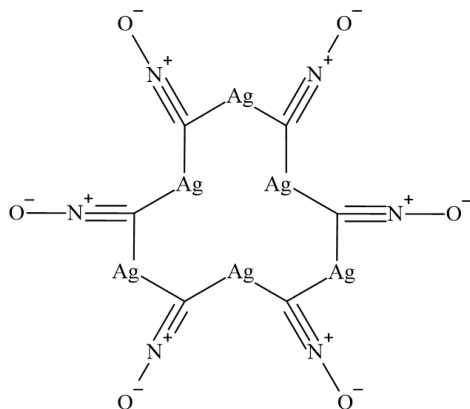
$$K = 899,31/149,9 = 6$$

Следовательно, формула вещества **X** – $\text{Ag}_6\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$.

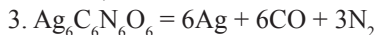
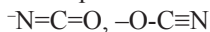
По условию задачи сказано, что в соединении **X** присутствует связь $\text{Ag}-\text{C}-\text{Ag}$, как в боране B_2H_6 . Значит в соединении присутствует трёхцентровая двухэлектронная связь $\text{Ag}-\text{C}-\text{Ag}$.



Другая функциональная группа CNO крепится к другому атому серебра. Вероятнее всего, что $\text{Ag}_6\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6$ — это простейшая формула, а полная формула содержит больше звеньев и является циклической:



Изомеры:



$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = -300 \cdot 1000 - 298 \cdot 250 = -374500 \text{ Дж/моль} = -374,5 \text{ кДж/моль}$$

Реакция протекает необратимо в прямую сторону.

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = -RT \ln K_a$$

$$K_a = \exp(-\Delta_r G_{298}^{\circ} / RT)$$

$$K_a = \exp(374,5 \cdot 1000 / 8,31 \cdot 298) = 4,8 \cdot 10^{65}$$

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.

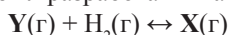
Итого: 20 баллов.

Задача 3

«Синтез будущего: в погоне за формалином»

«Химик без знания термодинамики подобен мореплавателю без карты и компаса. Он может достичь цели, но лишь ценой невероятных усилий и бесчисленных проб и ошибок».

Соединение **X** является одним из важнейших продуктов химической промышленности. Он служит сырьём для производства формальдегида, уксусной кислоты, метил-трет-бутилового эфира, а также рассматривается как перспективное экологичное топливо. Промышленный способ получения **X** был разработан в начале XX века и основан на синтезе из **Y** и водорода:



Соединение **Y** проявляет сильные восстановительные свойства, способен выступать в роли лиганда, образуя легколетучее координационное соединение **Z** с d-элементом, в котором массовая доля металла составляет 34,5 % и для него выполняется правило 18 электронов. Ваша задача провести термодинамический расчёт этого процесса получения **X** из **Y** и водорода, используя справочные данные, представленные в таблице:

Термодинамические величины веществ

Формула вещества	ΔH_{298}° , кДж/моль	$C_{p298-400}$, Дж/моль·К	S_{298}° , Дж/моль·К
Y (г)	-110,53	29,14	197,55
H ₂ (г)	0	28,83	130,52
X (г)	-201,00	44,13	239,76

Синтез происходит при давлении 1 атм.

1. Определите соединения **X** и **Y**. Напишите уравнение реакции получения координационного соединения **Z**, получаемого из металла и соединения **Y**.

Для реакции $\text{Y}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{X}(\text{г})$ выполните нижеследующие задачи:

2. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции ΔH°_{298} , изменение энтропии ΔS°_{298} и изменение энергии Гиббса ΔG°_{298} . Куда будет смещаться химическое равновесие при увеличении температуры?

3. Используя данные по теплоёмкостям веществ, определите тепловой эффект ΔH°_{400} , изменение энтропии ΔS°_{400} и изменение энергии Гиббса ΔG°_{400} . Почему этот метод синтеза метанола остаётся промышленным?

4. Определите константу равновесия K_a для синтеза **X** при температурах 298 и 400 К. Переведите константу равновесия K_a (400 К) в константу равновесия K_p , выраженную через количества вещества. Определите равновесный состав смеси, если исходное количество вещества CO и H_2 составляют 2 и 4 моль соответственно.

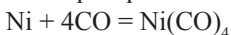
$$\Delta C_p = \sum n_i \Delta C_{p \text{ прод.}} - \sum n_i \Delta C_{p \text{ реак.}}$$

$$\Delta H^\circ_{T_2} = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S^\circ_{T_2} = \Delta S^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Решение:

1. Соединение **Y** является оксидом углерода(II), потому что подходит под описание. Он является сильным восстановителем и способен образовывать класс координационных соединений — карбонилов. В частности, легколетучий тетракарбонилникеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$:

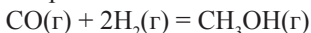


$$w(\text{Ni}) = \frac{59 \cdot 100\%}{59 + 4(12 + 16)} = 34,5\%$$

У никеля на внешнем слое 10 электронов и по два электрона от четырёх молекул угарного газа. Следовательно, правило 18 электронов удовлетворено по условию задачи.

Соединение **X** является метанолом, потому что его получают из синтез-газа (смесь CO и H_2), и метанол является промежуточным соединением в синтезе формальдегида, уксусной кислоты и других органических веществ.

2. Уравнение синтеза метанола:



$$\Delta H^\circ_{298} = -201,00 - (-110,53 + 2 \cdot 0) = -90,47 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 239,76 - (197,55 + 2 \cdot 130,52) = -218,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -90,47 - 298(-0,21883) = -25,26 \text{ кДж/моль}$$

Так как реакция является экзотермической, то увеличение температуры приведёт к смещению химического равновесия в сторону исходных веществ.

3. Для определения изменения энтальпии и изменения энтропии при температуре 400 К необходимо учесть в расчётах изменение теплоёмкости в результате химической реакции.

$$\Delta H_{400}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{400} \Delta C_p^{\circ} dT$$

$$\Delta S_{400}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \int_{298}^{400} \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT$$

Найдём ΔC_p° :

$$\Delta C_p^{\circ} = 44,13 - (29,14 + 2 \cdot 28,83) = -42,67 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H_{400}^{\circ} = -90470 - 42,67(400 - 298) = -94822,3 \text{ Дж/моль} = -94,8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S_{400}^{\circ} = -218,83 + \int_{298}^{400} \frac{-42,67}{T} dT = -218,83 - 42,67 \ln \frac{400}{298}$$

$$\Delta S_{400}^{\circ} = -231,39 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta G_{400}^{\circ} = -94800 - 400(-231,39) = -2,24 \text{ кДж/моль}$$

Несмотря на то, что изменение энергии Гиббса изменяется симбатно с температурой, этот процесс сохраняет своё промышленное значение благодаря применению катализатора. Катализатор обеспечивает высокую скорость процесса за счёт снижения энергии активации, что компенсирует менее благоприятное положение равновесия.

$$4. \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_a$$

$$K_a = e^{\frac{\Delta G}{RT}}$$

$$K_a = 26900 \text{ (} T = 298 \text{ К)}$$

$$K_a = 1,96 \approx 2 \text{ (} T = 400 \text{ К)}$$

При давлении меньше 50 атм. $K_a = K_p$

Закон Дальтона:

$$p_i = p x_i = p \frac{n_i}{\sum n_i} = n_i \frac{p}{\sum n_i}$$

$$K_p = K_n \left(\frac{p}{\sum n_i} \right)^{\Delta n}$$

$$K_n = \frac{K_p}{\left(\frac{p}{\sum n_i}\right)^{\Delta n}}$$

$$\Delta n = 1 - (2 + 1) = -2$$

	CO	H ₂	CH ₃ OH
no	2	4	0
ξ	-x	-2x	+x
[n]	2 - x	4 - 2x	x

$$\sum n_i = 2 - x + 4 - 2x + x = 6 - 2x$$

$$p = 1 \text{ атм.}$$

$$K_n = \frac{[n(\text{CH}_3\text{OH})]}{[n(\text{CO})][n(\text{H}_2)]^2} = \frac{x}{(2-x)(4-2x)^2}$$

$$\frac{2}{(6-2x)^2} = \frac{x}{(2-x)(4-2x)^2}$$

$$\frac{2}{2(3-x)^2} = \frac{x}{2(2-x)(2-x)^2}$$

$$\frac{1}{2(x-3)^2} = \frac{x}{4(x-2)^3}$$

$$\frac{1}{(x-3)^2} = \frac{x}{2(x-2)^3}$$

$$-2(x-2)^3 = x(x-3)^2$$

$$-2(x^3 - 6x^2 + 12x - 8) = x(x^2 - 6x + 9)$$

$$-2x^3 + 12x^2 - 24x + 16 = x^3 - 6x^2 + 9x$$

$$3x^3 - 18x^2 + 33x = 16$$

$$x^3 - 6x^2 + 11x = \frac{16}{3}$$

$$x \neq 2, x \neq 3$$

$$x = 0,76$$

$$K_n = 2 \left(\frac{1}{6 - 2 \cdot 0,76} \right)^2 = 0,1$$

$$[n(\text{CH}_3\text{OH})] = 0,76 \text{ моль}$$

$$[n(\text{H}_2)] = 4 - 2 \cdot 0,76 = 2,48 \text{ моль}$$

$$[n(\text{CO})] = 2 - 0,76 = 1,24 \text{ моль}$$

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 4

«Ядерная хронометрия: от ледниковых мамонтов до юрских динозавров»

*«Атомы становятся свидетелями времени,
их распад — песочные часы Вселенной.
Мы лишь учимся читать эти древние письма,
написанные на языке изотопов»
— Адаптация из трудов Э. Резерфорда*

Кинематографическая вселенная «Парк Юрского периода» подарила нам захватывающие фантазии о возрождении древних существ с помощью их ДНК, полученных из застывших в янтаре комаров. Однако в реальном мире учёные используют куда более точные и научно обоснованные методы изучения прошлого — ядерную хронометрию. Этот мощный инструмент современной науки позволяет заглянуть в глубины времени, анализируя радиоактивные «часы», встроенные в самые древние артефакты нашей планеты. В данной задаче вам предстоит применить знания ядерной физики и радиохимии для решения двух увлекательных палеонтологических загадок.

Первая часть задачи перенесёт нас в эпоху плейстоцена, когда по Земле бродили величественные мамонты. Вы будете работать с ^{14}C ($\tau_{1/2} = 5730$ лет) — изотопом, который стал золотым стандартом в археологии и палеонтологии для датировки органических останков. Во второй части мы отправимся ещё дальше в прошлое — в мезозойскую эру, время владычества динозавров. Здесь на помощь приходит калий-аргоновый (K-Ar) метод.

1. В вечной мерзлоте Сибири нашли бивень мамонта. Масс-спектрометр показал, что содержание ^{14}C в образце составляет 12,5 % от его концентрации в живых организмах. Напишите уравнение β -распада изотопа ^{14}C и рассчитайте возраст бивня.

2. Напишите реакцию образования ^{14}C в верхних слоях атмосферы. Какой частицей бомбардируется ^{14}N ?

3. Объясните, почему метод ^{14}C не подходит для датировки костей динозавров.

4. В горной породе рядом с окаменелостью тираннозавра измерили содержание изотопов ^{40}K ($\tau_{1/2} = 1,25$ млрд. лет) – 99,9 % от общего содержания калия. При этом продукт его распада — ^{40}Ar составляет 9,5 % от общего содержания аргона. Соотношение электронного захвата и электронного распада составляет 89 % и 11 %. Напишите уравнение электронного захвата и электронного распада ^{40}K . Рассчитайте, сколько лет назад погиб динозавр.

Количество изотопов калия в момент времени t :

$$N_{\text{K}} = N_{\text{K}0} e^{-kt}$$

Количество изотопов аргона в момент времени t :

$$N_{\text{Ar}} = \frac{k_{\text{E}}}{k} N_{\text{K}0} (1 - e^{-kt})$$

$N_{\text{K}0}$ — исходное количество изотопов калия, а.е.;

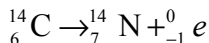
k — константа скорости распада изотопа калия по двум реакциям;

k_{E} — константа скорости электронного распада изотопа калия.

5. Предложите изотопную пару кроме К-Аг, подходящую для датировки метеоритов возрастом $\sim 4,5$ млрд лет.

Решение:

1. Уравнение β -распада изотопа ^{14}C :



Все реакции радиоактивного распада относятся к реакциям первого порядка, которые подчиняются следующему кинетическому уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

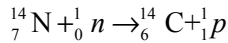
$$k = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ лет}^{-1}$$

Если $N_0 = 100$ %, $N = 12,5$ %, то возраст бивня составляет:

$$t = \frac{\ln \frac{100}{12,5}}{1,2 \cdot 10^{-4}} = 17190 \text{ лет}$$

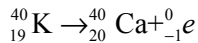
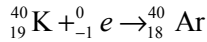
Или можно заметить, что после трех периодов полураспада останется как раз 12,5 % от первоначального количества. $5730 \cdot 3 = 17190$ лет

2. Основным компонентом атмосферы является азот, поэтому изотоп ^{14}C образуется преимущественно из него. Для превращения ^{14}N в ^{14}C происходит бомбардировка первого потоком нейтронов:



3. Возраст костей динозавров лежит в диапазоне от 60 млн лет и более. А период полураспада для ${}^{14}\text{C}$ только 5730 лет. Если рассчитать, то уже после 10 периодов полураспада детектирование этого изотопа с необходимой для анализа точностью невозможно.

4. По аналогии с первым пунктом для начала напомним уравнения для электронного захвата и электронного распада изотопа ${}^{40}\text{K}$:



$$k_E = 0,89k$$

$$k_\beta = 0,11k$$

$$k' = k_E + k_\beta$$

$$k' = 0,89k + 0,11k$$

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 0,55 \text{ млрд лет}^{-1}$$

$$\begin{cases} \frac{dN_K}{dt} = -kN_K \\ \frac{dN_{Ar}}{dt} = k_E N_K \end{cases}$$

$$N_K = N_{K0} e^{-kt}$$

$$\frac{dN_{Ar}}{dt} = k_E N_{K0} e^{-kt}$$

$$N_{Ar} = \frac{k_E}{k} N_{K0} (1 - e^{-kt})$$

$$\frac{N_{Ar}}{N_K} = \frac{\frac{k_E}{k} (1 - e^{-kt})}{e^{-kt}} = \frac{k_E}{k} (e^{-kt} - 1)$$

$$N_{Ar} / N_K = 9,5 / 99,9 = 0,095$$

$$k_E / k = 0,89$$

$$\frac{0,095}{0,89} + 1 = e^{0,55t}$$

$$1,107 = e^{0,55t}$$

$$t = \frac{\ln 1,107}{0,55} = 185 \text{ млн лет}$$

5. Для датирования метеоритов с возрастом ~4.5 млрд лет подойдут пары с похожим диапазоном периода полураспада. Например, подойдёт пара уран-свинец.

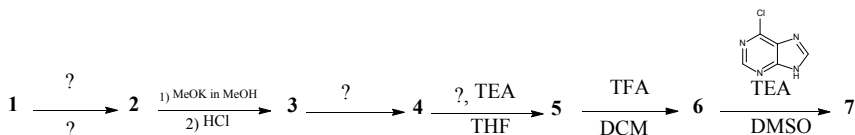
Разбалловка:

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.

Итого: 20 баллов.

Задача 5

Миелодиспластический синдром (МДС) — гетерогенная группа клональных заболеваний с поражением гемопоэтической стволовой клетки крови, в основе которых лежат соматические мутации различных генов и/или эпигенетической регуляции, индуцированной нарушением микроокружения, а также нарушения в иммунной системе противоопухолевого надзора. В результате развития МДС появляется высокий риск развития острого лейкоза. В Европе и Соединённых Штатах Америки частота заболеваемости составляет около 5 случаев на 100 000 человек в год в общей популяции, но увеличивается до 20–50 случаев на 100 000 человек в год после 60 лет. Это означает, что в Европе ежегодно диагностируют примерно 25000 новых случаев. Проведённые в ПСПбГМУ им. академика И. П. Павлова исследования показали, что фермент АКТ-киназа (фермент, который катализирует фосфорилирование ключевых белков, участвующих в делении и выживании клеток, в том числе опухолевых) является терапевтической мишенью для лечения МДС. На схеме ниже приведён синтез ингибитора АКТ-киназы, включающий следующие стадии:



(1) На первой стадии синтеза взяли душистое вещество **1** — кумарин, относится к классу циклических ненасыщенных лактонов и содержится в бобах тонка, с молярной массой 146 г/моль и ЯМР-спектром (рис. 5, 6). В неполярный апротонный растворитель, содержащий два атома кислорода и

образующий при неправильном хранении взрывоопасные перекиси, прилили бурую, дымящую на воздухе, жидкость с высокой плотностью. В образовавшейся ярко-оранжевой пасте затёрли душистое вещество. По завершении реакции добавили лёд, выпал светло-жёлтый осадок **2** с молярной массой 306 г/моль.

(2) Полученное соединение отфильтровали, промыли водой и растворили в системе метилат калия — метанол. Тут же выпал твёрдый белый неорганический осадок. Осадок удалили на фильтре, а фильтрат упарили. Полученную из фильтрата твёрдую массу растворили в воде и подкислили соляной кислотой до $\text{pH} = 1$. Выпал пушистый игольчатый белый осадок органического вещества **3** с молярной массой 162 г/моль и ЯМР-спектром (рис. 7, 8). Осадок отфильтровали, промыли и высушили.

(3) Осадок **3** кипятили с неким веществом, в результате протекания реакции образовались побочные продукты в виде паров соляной кислоты и оксида серы (IV). Таким образом был получен хлорангидрид **4**.

(4) Хлорангидрид **4** прилили к раствору триэтиламина в тетрагидрофуране и некоего другого амина, который похож на растворитель, используемый на первой стадии. При этом вместо атомов кислорода реагент содержит атомы азота, на одном из которых стоит защитная группа, легко разрушающаяся в присутствии сильных кислот с образованием углекислого газа и изобутена.

(5) После завершения реакции продукт **5** выделили и удалили защитную группу с помощью раствора трифторуксусной кислоты в дихлорметане. В результате реакции образовалось вещество **6** с молярной массой 230 г/моль и ЯМР-спектром, представленном на рис. 9, 10.

(6) Замещённый амин **6** растворили в ДМСО, добавили небольшой избыток триэтиламина, а затем к данному раствору добавили 6-хлорпурин. Для выделения конечного продукта реакционную массу вылили в воду, так как целевой продукт в ней не растворяется. Образовался белый твёрдый осадок вещества **7** (молярная масса 348 г/моль, ЯМР-спектр представлен на рис. 11, 12).

1. Напишите схему синтеза вещества **7**, указав структуры промежуточных веществ, формулы реагентов и растворителей.

2. Для чего в реакциях 4 и 6 использовался триэтиламин? Какой побочный продукт образуется в ходе реакции?

3. Что представляет собой ярко-оранжевая паста, образующаяся в первой реакции?

4. Зачем для получения вещества **3** было необходимо создать сильно-кислую среду?

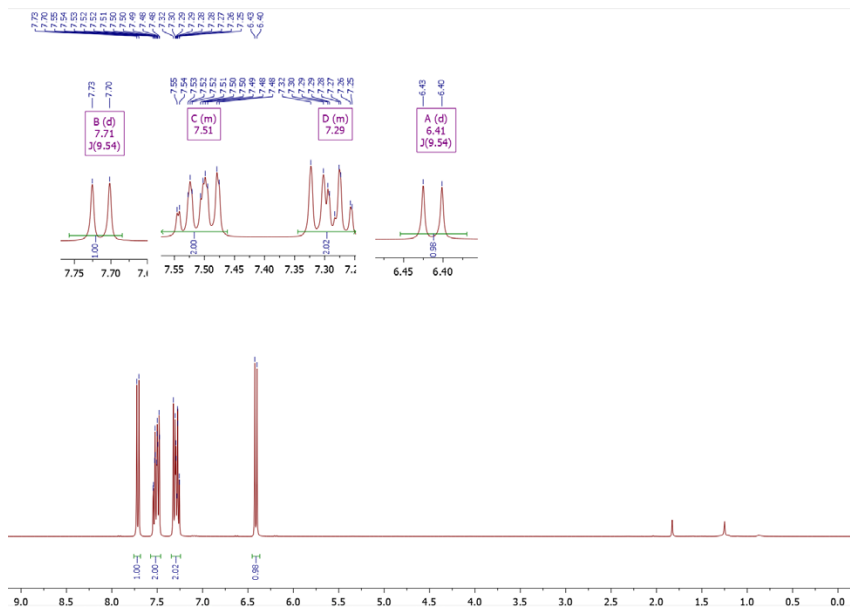


Рис. 5. ¹H ЯМР-спектр вещества 1

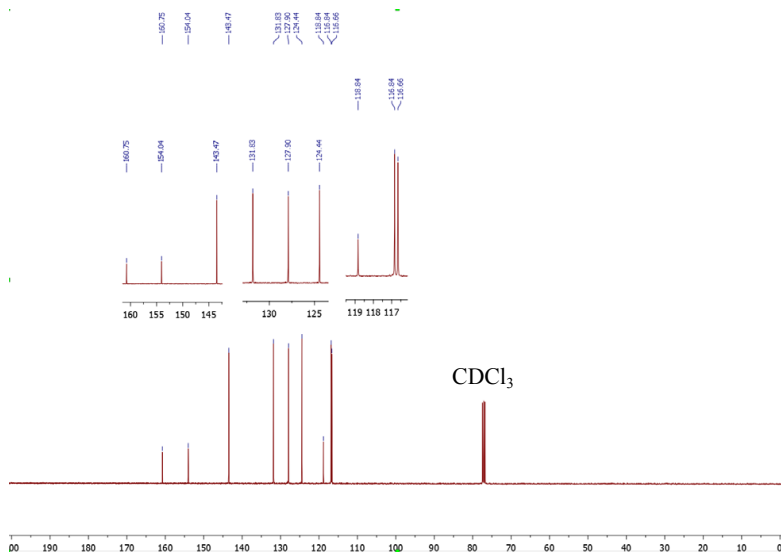


Рис. 6. ¹³C ЯМР-спектр вещества 1

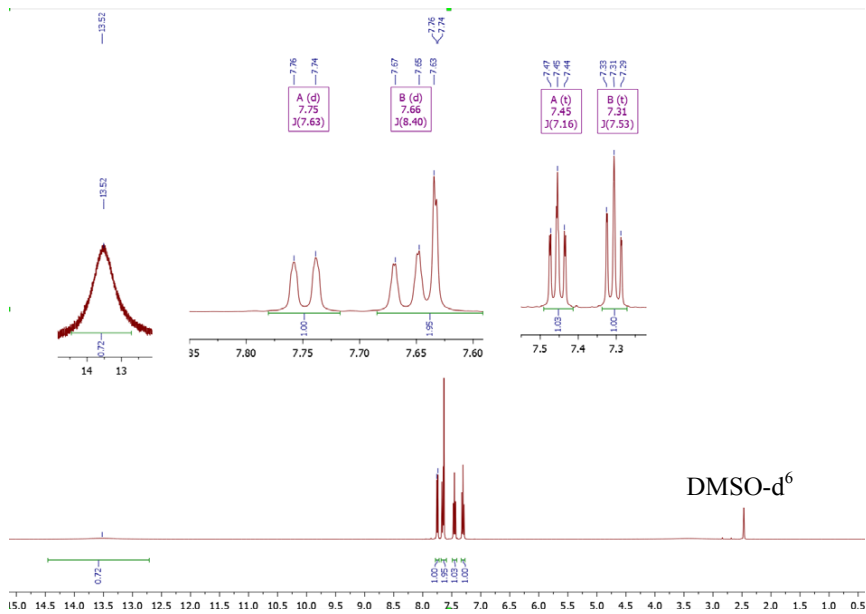


Рис. 7. ^1H ЯМР-спектр вещества 3

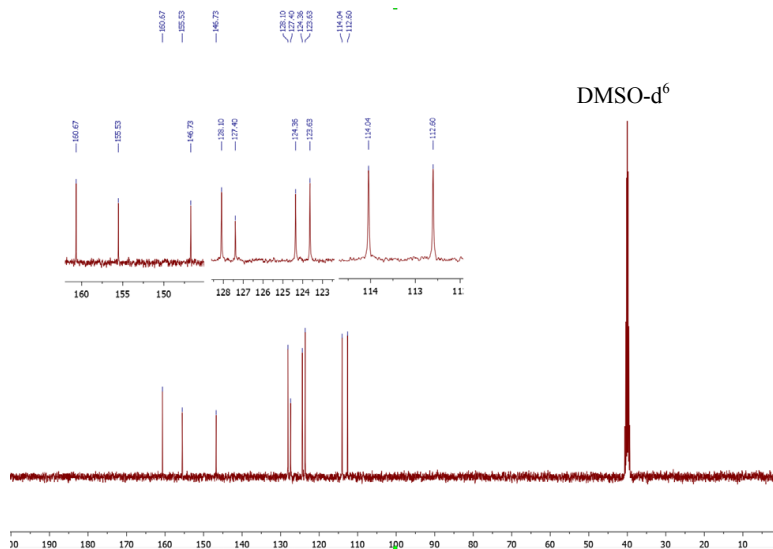


Рис. 8. ^{13}C ЯМР-спектр вещества 3

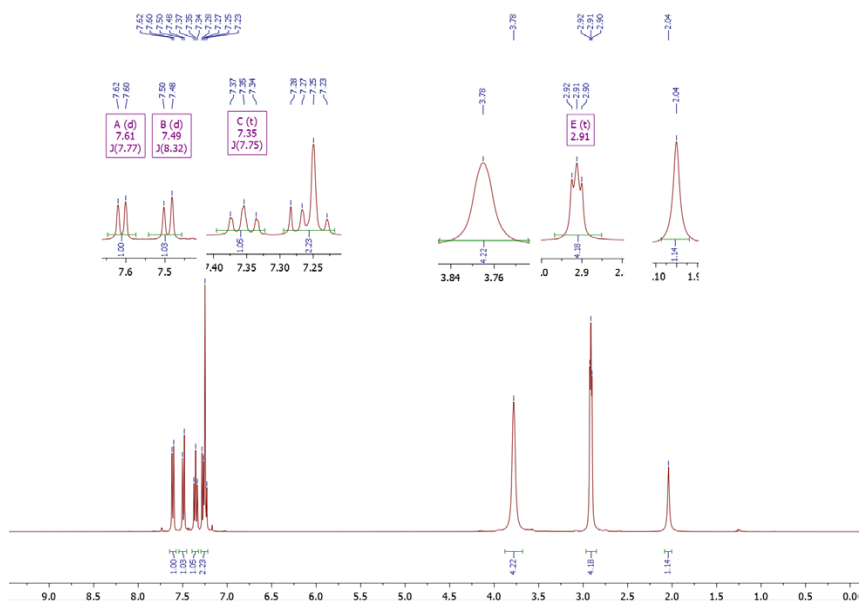


Рис. 9. ¹H ЯМР-спектр вещества 6

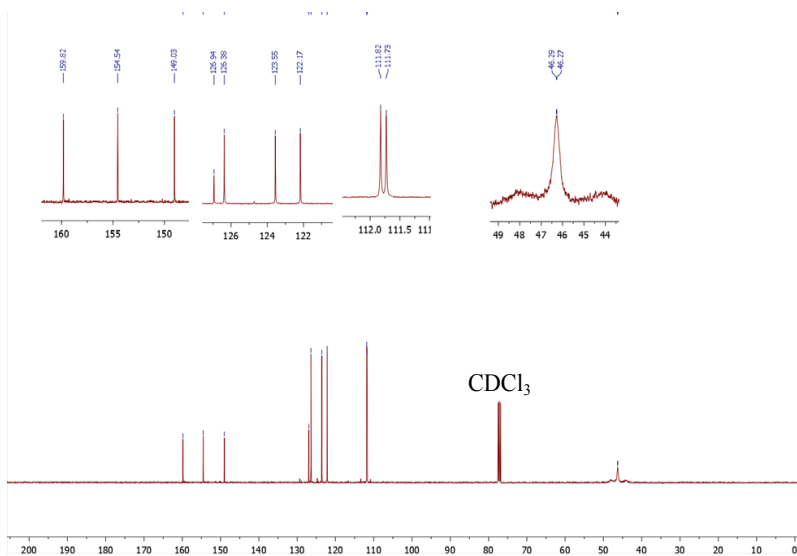


Рис. 10. ¹³C ЯМР-спектр вещества 6

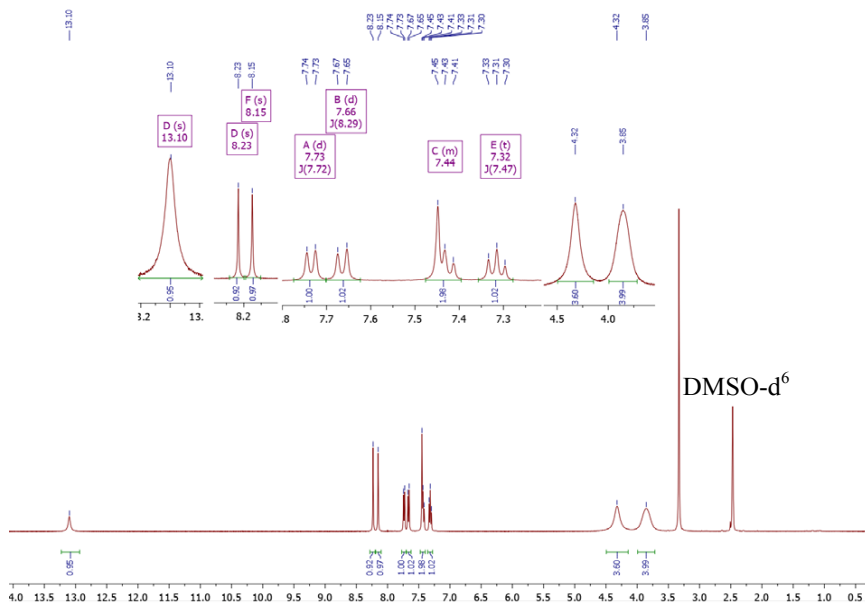
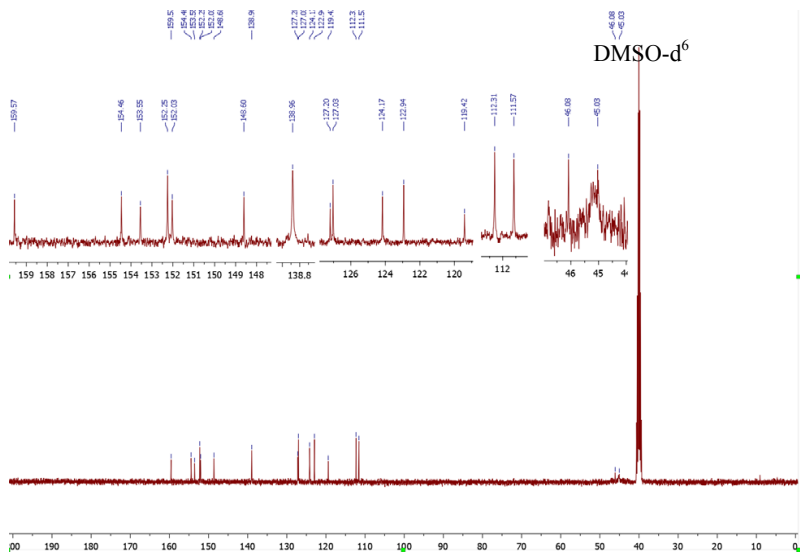
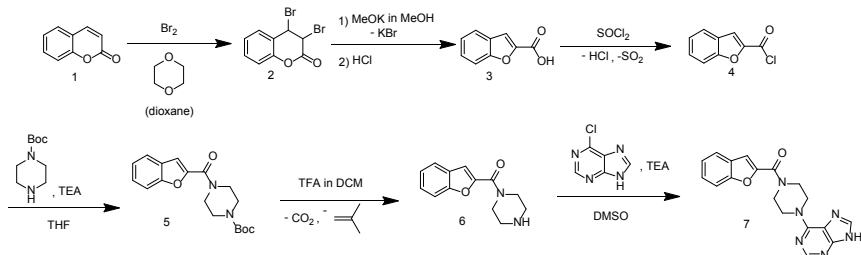


Рис. 11. ¹H ЯМР-спектр вещества 7



5. Соотнесите каждый атом водорода веществ **1**, **3**, **6** и **7** с соответствующими им сигналами на спектрах ^1H ЯМР.

Решение:

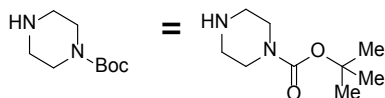


Душистое вещество **1** — кумарин, относится к классу циклических ненасыщенных лактонов и содержится в бобах тонка, с молярной массой 146 г/моль и ЯМР-спектром (рис. 13, 14). Неполярный апротонный растворитель, содержащий два атома кислорода и образующий при неправильном хранении взрывоопасные перекиси — 1,4-диоксан, бурая дымящаяся жидкость с высокой плотностью — БРОМ (Br_2). Вещество **2** — продукт присоединения брома к кумарину по двойной связи.

При добавлении вещества **2** в среду сильного основания $\text{MeOK} - \text{MeOH}$, наблюдается выпадение белого неорганического осадка — бромида калия (KBr), его удалили на фильтре, а фильтрат упарили. Полученную из фильтрата твёрдую массу калиевой соли 2-бензофуранкарбоновой кислоты растворили в воде и подкислили соляной кислотой до $\text{pH} = 1$. Выпал пушистый игольчатый белый осадок органического вещества **3** с молярной массой 162 г/моль и ЯМР-спектром (рис. 15, 16) — 2-бензофуранкарбоновая кислота.

Кислоту **3** кипятили с тионилхлоридом SOCl_2 и в результате протекания реакции образовались побочные продукты в виде соляной кислоты и оксида серы (IV).

Защищённый амин, который вступает в реакцию с хлорангидридом 4-N-Вос-пиперазин (Не забыть про атомы водорода на незащищённом азоте).



Защитная группа, которая легко разрушается в присутствии сильных кислот с образованием углекислого газа и изобутена — трет-бутоксикарбонильная группа — Boc .

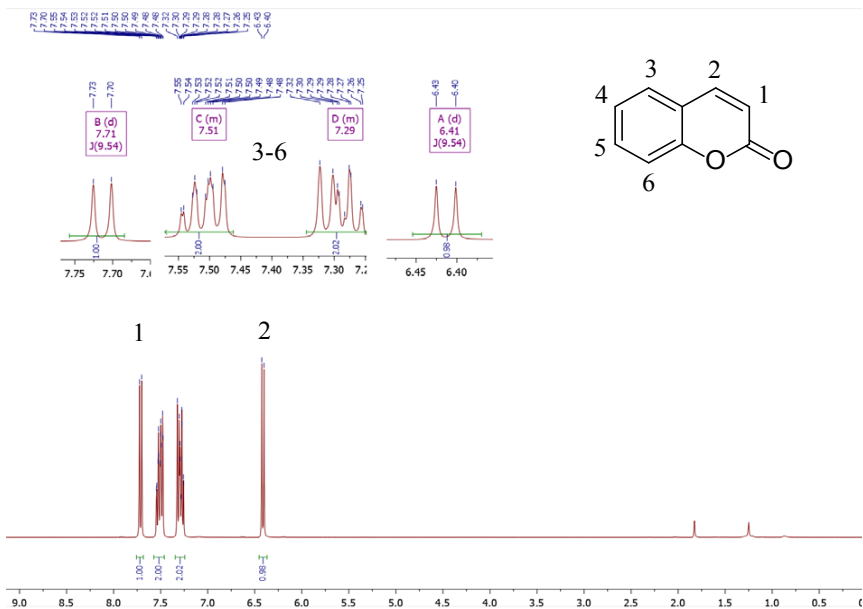


Рис. 13. ¹H ЯМР-спектр вещества 1

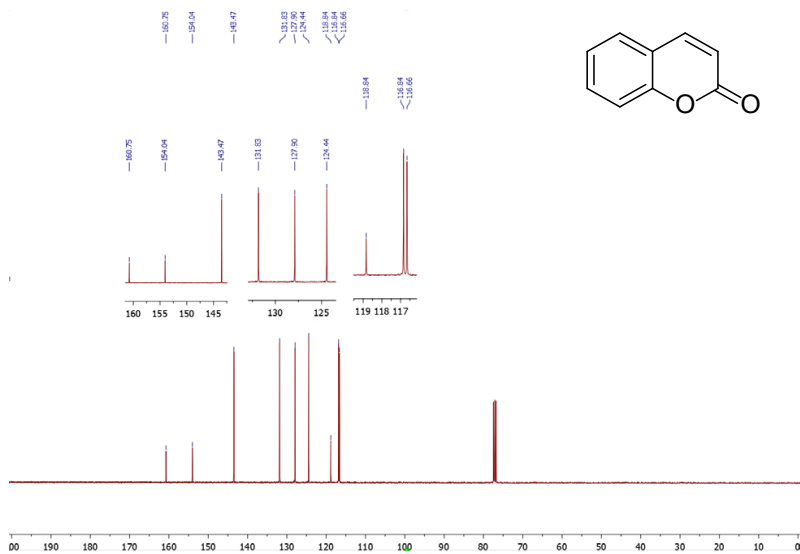


Рис. 14. ¹³C ЯМР-спектр вещества 1

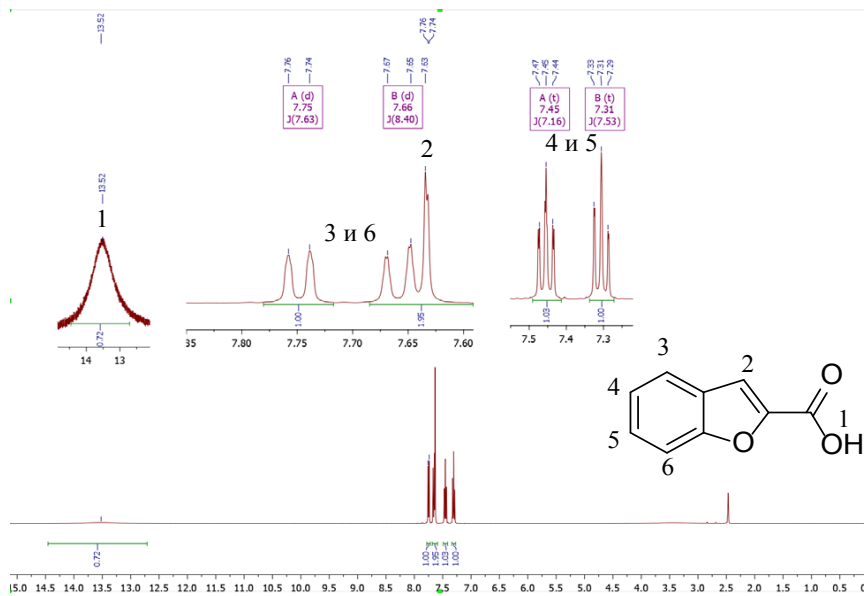


Рис. 15. ¹H ЯМР-спектр вещества 3

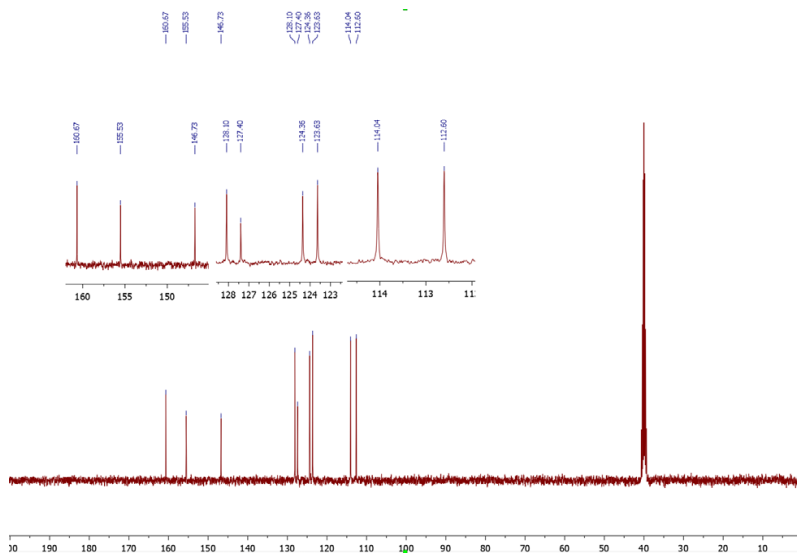


Рис. 16. ¹³C ЯМР-спектр вещества 3

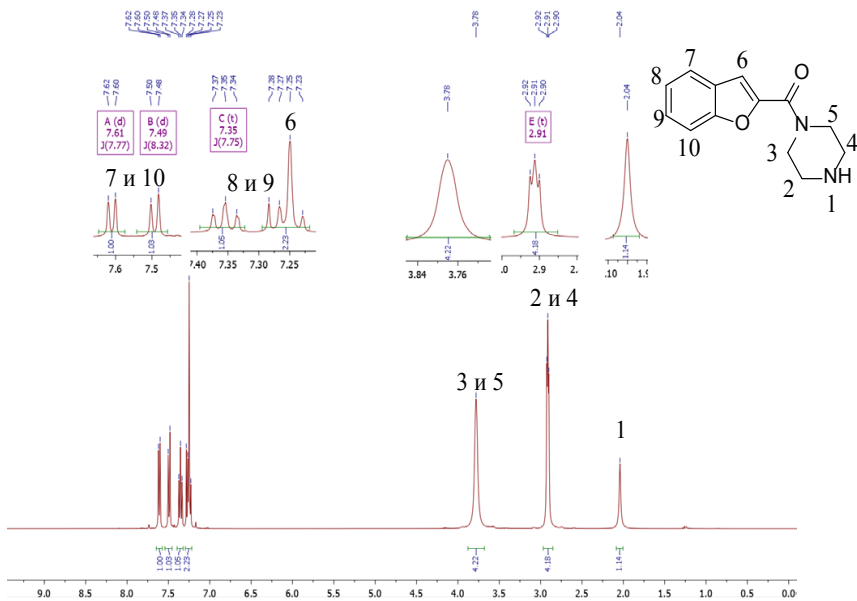


Рис. 17. ¹H ЯМР-спектр вещества 6

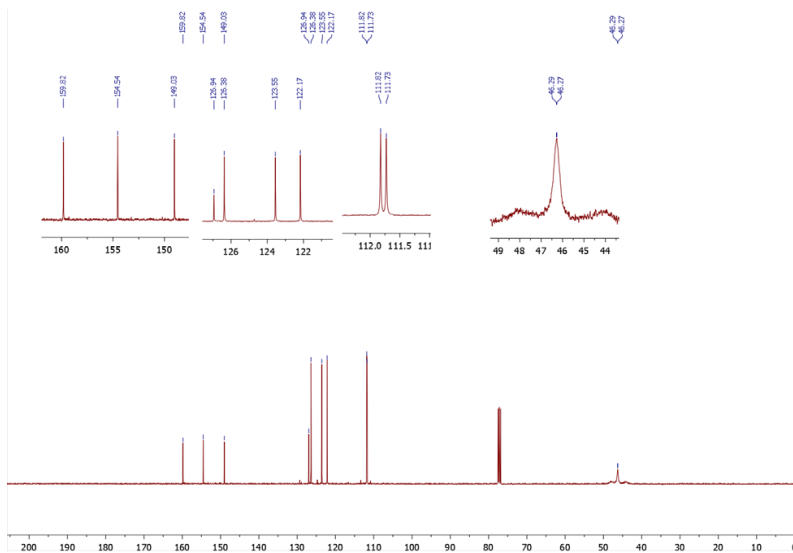


Рис. 18. ¹³C ЯМР-спектр вещества 6

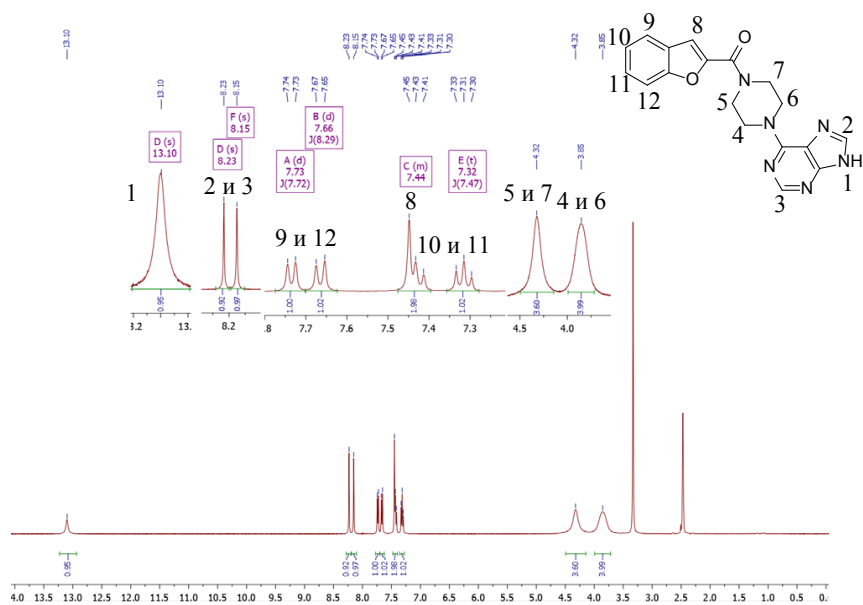


Рис. 19. ¹H ЯМР-спектр вещества 7

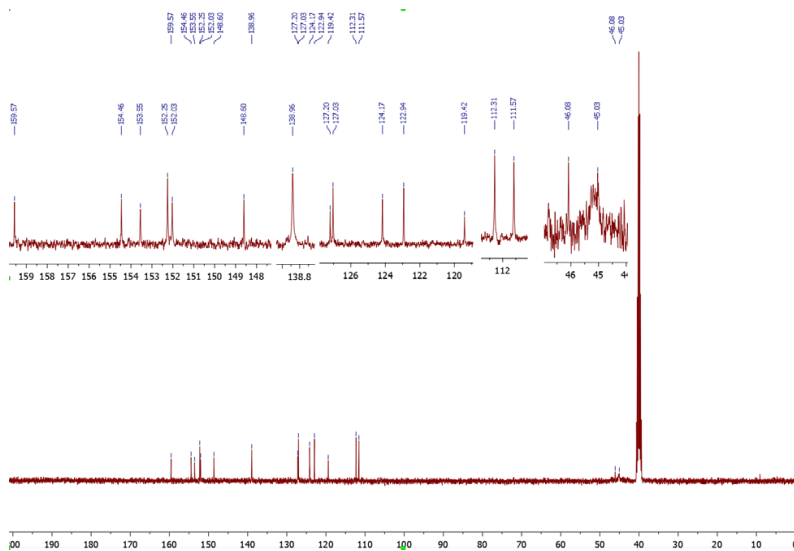


Рис. 20. ¹³C ЯМР-спектр вещества 7

2) В реакциях 4 и 6 триэтиламин использовался для связывания образующейся соляной кислоты в хлорид триэтиламмония.

3) Ярко-оранжевая паста, образующаяся в первой реакции – комплекс ДИБРОМИДА ДИОКСАНА (или бромид диоксана) – высокоактивный бромирующий агент.

4) В ходе перегруппировки вещества **2** в **3** сначала, в присутствии избытка щелочи, образуется соль кислоты **3**. Для выделения кислоты **3** в чистом виде, её необходимо выделить из соли действием сильной минеральной кислоты.

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.

Итого: 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 Санкт-Петербургского 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.

Подписано в печать 29.04.2026 г. Усл. печ. л. 6.
Формат 60×84 1/16. Тираж 300 экз. (1-й завод – 50 экз.). Заказ № 95/25.
197022, Санкт-Петербург, улица Льва Толстого, 6-8.
РИЦ ПСПбГМУ

Отпечатано с готового оригинал-макета
в «Типографии ИП Шевченко В. И.»
п. Янино-1, ул. Новая, д. 2Б