

Оглавление

Дорогие участники!	4
Неорганическая химия	5
Задача 1 (для 9 класса).....	5
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	6
Задача 3 (для 9 и 10 классов)	8
Задача 4 (для 9 и 10 классов)	9
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов).....	12
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов).....	15
Органическая химия	17
Задача 1 (для 9 и 10 классов)	17
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	19
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов).....	21
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов).....	22
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов).....	26
Химия и Жизнь	30
Задача 1	30
Задача 2	33
Задача 3	36
Физическая химия	39
Задача 1 (только для 9 класса)	39
Задача 2 (для 9-11 классов)	40
Задача 3 (9-11 классы)	42
Задача 4 (9-11 классы)	43

Дорогие участники!

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

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков;

- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока,

Желаем удачи!

Неорганическая химия

Задача 1 (для 9 класса)

Редкий минерал А, встречающийся, в частности, в кратерах потухших вулканов, в чистом виде не окрашен, но может обладать желтой или даже желто-коричневой окраской из-за содержащихся в нем примесей. Образец загрязненного минерала А желтого цвета массой 10.00 г растворили в воде, получив практически бесцветный слабо опалесцирующий раствор, который при длительном стоянии становился прозрачным с одновременным выпадением небольшого количества бледно-желтого осадка. Осадок отделили, высушили и количественно сожгли на воздухе (*р-ция 1*), получив 84 мл (н.у.) бесцветного резко пахнущего газа, обесцвечивающего водный раствор перманганата калия (*р-ция 2*). К раствору, полученному после отделения осадка, добавили без доступа света избыток раствора нитрата серебра (*р-ция 3*), после чего на отфильтрованный белый осадок подействовали избытком гидразин-гидрата (*р-ция 4*), получив 19.95 г металла. Фильтрат сконцентрировали до объема 10.0 мл, подкислили, добавили избыток иодида калия (*р-ция 5*) и на титрование выделившегося иода потратили 5.0 мл 0.05 М раствора тиосульфата натрия (*р-ция 6*). Кроме того, заметили, что при добавлении к подкисленному фильтрату водного раствора роданида калия происходит покраснение раствора (*р-ция 7*).

При нагревании выше 340 °С исходный образец минерала практически полностью возгоняется с разложением, давая смесь двух газов (*р-ция 8*), при охлаждении которой образуется белый кристаллический порошок массой 9.84 г.

1. Установите качественный и количественный (масс. %) состав минерала А.

Ответ подтвердите расчетом.

2. Напишите уравнения *реакций 1 – 8*.

В присутствии света осадок, образующийся при действии нитрата серебра, быстро разлагается на простые вещества (*р-ция 9*), одно из которых в водном растворе количественно диспропорционирует (*р-ция 10*). В пробном опыте по анализу этого минерала осаждение избытком нитрата серебра

по невнимательности проводили на свету, из-за чего 12 мас. % образовавшегося осадка разложилось.

3. Напишите уравнения *реакций 9 и 10*.

4. Определите величину и знак ошибки, вызванной разложением.

В альтернативном анализе исходный образец минерала перетерли в мелкий порошок и извлекли примеси путем встряхивания перетертого порошка в диэтиловом эфире с последующей декантацией. Процедуру повторяли до тех пор, пока изначально желтые эфирные вытяжки не стали бесцветными. Объединенные вытяжки желтого цвета упарили досуха при 25 °С и пониженном давлении, получив желтый порошок массой 0,1600 г. Его нагревание в инертной атмосфере до 320 °С и выдерживание при этой температуре до постоянной массы привело к потере 0,0244 г и выделению 3,0 мл газа (н.у.), причем остаток лишь в малой степени растворялся в воде.

5. Установите качественный и количественный состав остатка (масс. %) и газа (об. %).

Задача 2 (для 9 и 10 классов)

Цифры никогда не врут

*«Вы неаккуратно считаете и забываете размерности,
поэтому я обиделся и придумал задачу без цифр ☺»
С уважением, автор задачи*

Плохо растворимые в воде вещества **X** и **Y** состоят из атомов трёх химических элементов. Два из них совпадают, а третьи – располагаются в соседних ячейках периодической системы. Эти соединения обладают очень интересным свойством: для записи их молярных масс используются всего две цифры, причём, если одну заменить другой, то молярная масса **X** превратится в **Y**, например, 1114 и 4441.

Суспензию более тяжёлого вещества **X** обработали насыщенным водным раствором карбоната натрия, переводя в **A** (*реакция 1*), которое после растворили в соляной кислоте (*реакция 2*). При упаривании из раствора выделились кристаллы дигидрата вещества **B**. Электролиз расплава соответствующей безводной соли позволяет получить серебристо-белое

простое вещество, обладающее высокой химической активностью. На воздухе оно легко окисляется, превращаясь в чёрное бинарное **C**. Если растворить **C** в соляной кислоте (*реакция 3*) и добавить к раствору твёрдый гидроксид натрия, образуется важное для современной химической промышленности соединение, объём производства которого исчисляется миллионами тонн ежегодно.

При длительном прокаливании **Y** в токе водорода образуется бинарное соединение **D** (*реакция 4*), которое хорошо растворяется в соляной кислоте с выделением газа **E** с характерным запахом, проявляющего кислотные свойства. Термическое разложение последнего приводит к образованию твёрдого простого вещества, входящего в состав большого количества строительных молекул живых организмов.

Интересной является судьба ещё одного соединения **Z**, молярная масса которого также записывается с помощью этих двух цифр. **Z** можно получить в две стадии, исходя из красного простого вещества **F**: сначала его растворяют в концентрированном растворе пероксида водорода с образованием высшей кислородсодержащей кислоты **G** (*реакция 5*), к которой в специальном боксе добавляют избыток насыщенного раствора хлорида стронция. При этом образуется белый осадок соединения **Z** (*реакция 6*), которое категорически запрещено выносить наружу по правилам техники безопасности. Известно, что оно содержит атомы стронция и **F** в эквимольном соотношении, а на формульную единицу приходится нечётное число нейтронов.

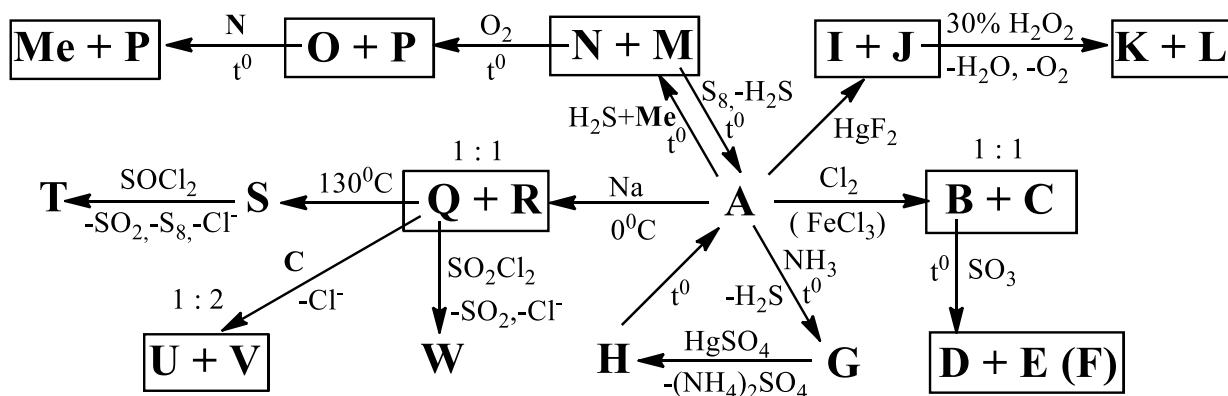
Вопросы и задания:

- 1) Установите состав соединений **X** – **Z**. Ответ подтвердите расчётом. В задаче используйте молярные массы элементов, округлённые до целых.
- 2) Определите вещества **A** – **G**
- 3) Напишите уравнения *реакций 1-6*
- 4) Почему с соединением **Z** категорически запрещено работать вне специального бокса?

Задача 3 (для 9 и 10 классов)

«(рас)шифровка из центра»

Жидкость **A** – продукт крупнотоннажного синтеза, используется в химическом синтезе и как растворитель. Химические свойства вещества **A** представлены в схеме:



- В реакции синтеза **A** из **H** не указаны ещё два продукта. Молекулы **A**, **B** и **M** неполярные.
- Жидкость **B** в реакции с SO_3 в зависимости от условий, наряду с газом **D** даёт либо вещество **E**, либо **F**, для полной нейтрализации 1 моль **E** требуется 6 моль KOH , а для 1 моль **F** 8 моль KOH .
- Реакция **J** с перекисью водорода - один из первых способов получения сильной кислоты **K**.
- Реакция получения **M** впервые проведена Бертелло, а реакция **M** с серой – промышленный синтез **A**.
- Для получения металла **Me**, вещество **N** обжигают на воздухе (при этом масса твердого продукта **O** оказывается равной массе взятого для обжига **N**), затем спекают без доступа воздуха равные массы продукта **O** и вещества **N**.
- **A** реагирует с Na в ТГФ, образуя 2 соли одинакового качественного состава в равном количестве. Анион **Q** содержит пятичленный цикл, который при 130° переходит в анион **S** имеющий тот же состав и заряд, но большее число неполярных связей в пятичленном цикле. В **R** нет циклов либо цепей.

- Бинарные вещества **A, T, U, V, W** имеют одинаковый качественный состав:

Вещество	A	T	U	V	W
$\omega(\text{Э}_1)$	15.79%	21.95%	15.79%	12.33%	18.37%
Размеры циклов	нет	5 + 6 + 5	5 + 10 + 5	5 + 7	5 + 8 + 5

Пятичленные циклы из аниона-предшественника сохраняются в структурах **T-W**.

1. Определите **Me** и 23 вещества **A-W**. Для изомеров **Q** и **S** достаточно привести 1 формулу.
2. Изобразите 8 структурных формул: **E, F, T, U, V, W**, а также анионов **Q** и **S**.

Задача 4 (для 9 и 10 классов)

Caesius ypostasis

«День 1-й. Меня зовут профессор Дайс. Более двадцати лет я занимался изучением металлических свойств привычных вещей, но недавнее открытие моих товарищей заставило меня полностью погрузиться в эксперименты по поиску источника открытого ими **X**. Мы возлагаем на **X** большие надежды, уверен, он поможет совершить настоящий прорыв в фундаментальной науке, оптике и может даже в медицине! Поэтому я назову этот дневник *Caesius ypostasis*»...

«День 25-й. Я продолжаю поиски источника **X**, вчера мой дорогой друг, профессор Браун, привёз кусок породы, отколотой от горы недалеко от Вильдшпитце. Я обработал его горячей соляной кислотой, отфильтровал и к раствору добавил раствор **Y₁**, выпал бледно-жёлтый осадок (**p-ция 1**). Цветных осадков от него я не ждал. Снова казус. Отфильтровал осадок, решил перекристаллизовать, поместил в колбу, залил водой... Но за окном заманчиво светило закатное солнце, я потуже закрыл пробкой колбу и побрёл наслаждаться осенним вечером»...

«День 31-й. Заходил соседский мальчишка Гуго Швейцер. Любопытный,

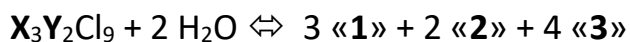
но аккуратность бы ему не помешала. Я показывал ему свои старые растворы и наткнулся на забытую почти неделю назад колбу с нерастворившимся осадком. Погрел, в надежде, что досадивший мне осадок растворится – тщетно. Остудил и дал Гуго отфильтровать раствор, думал, для тренировки полезно. А он...Швейцеры вечно создают проблемы... он пролил несколько капель на заживающую царапину на моей руке. Десять минут, без преувеличения, кричал, как щиплет руку. Накладывая повязку, я подумал, неплохо было бы оттитровать этот раствор. Незвестный осадок сушил уже сам и после положил в бюксе к остальным образцам, пометил его **Z**»

«День 32-й. Гуго слёзно просил дать ему сделать что-то полезное. Я не нашёл ничего лучше, как дать оттитровать злосчастный раствор. Мы взяли раствор объёмом 100 мл и перенесли в мерную колбу на 1 литр и довели до метки. Провели несколько титрований стандартным раствором щёлочи ($C(\text{NaOH}) = 1.5$ ммоль/л). Объёмы титранта, пошедшие на титрование аликвот по 10 мл, составили 14.70 мл, 13.68 мл, 13.92 мл, 13.74 мл. Да, не все результаты одинаково хороши, но мастерство приходит только с опытом»...

«День 33-й. Недавно часы в гостиной пробили 2:00. Любопытство внутри нарастало. Не удержался и достал из шкафа бюкс с осадком **Z**. Растворил в избытке щёлочи. Через полученный раствор пропускал сначала ток хлороводорода (*р-ция 2*) до изменения среды раствора, при этом образовалось вещество **Y₂**, а затем ток сероводорода до прекращения образования аморфного красно-оранжевого осадка **Y₃** (*р-ция 3*). Взял навеску **Y₃** массой 461 мг и чтобы подтвердить свою догадку, прокалил его в инертной атмосфере свыше 500 °С **Y₃**. Чернеет! Для полной уверенности нагрел в токе кислорода и поглотил щёлочью выделившийся газ. Масса раствора щёлочи увеличилась на 260.5 мг»

«День 34-й. Бывал в гостях у Браунов. Сумбурно пересказывал историю своих неудачных экспериментов и готов был бросить всё это дело и вернуться

к своим обрезкам железного плава, но Брауну удалось убедить меня в своей интуиции. Поэтому смело запишу здесь схему гидролиза, описывающую недельное превращение раствора и осадка в колбе (**р-ция 4**):



Выходит, я всё-таки его извлёк...»

Вопросы:

1. Назовите элемент **X**.
2. Установите формулы соединений $\text{Y}_1 - \text{Y}_3$, приведите уравнения реакций 1 – 4. Учтите, что все вещества $\text{Y}_1 - \text{Y}_3$, а также осадок **Z** содержат элемент **Y**.
3. Определите количественный состав осадка **Z**. Опишите растворение осадка **Z** в щёлочи уравнением химической реакции, если потребуется, используйте несколько уравнений. При расчётах растворимостью $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$ следует пренебречь.
4. Что должен сделать профессор для получения соединения «1» в чистом виде?

«День 54-й. Добившись успеха, казалось, я потерял интерес к **X**. Но моя помощница по дому, фрау Беккер, до безумия падкая на цветные камни женщина. Недавно ей стукнул очередной десяток и мне искренне хочется подарить ей симпатичный кристалл. На полке давно стояла запылившаяся губка металла **M**, я стряхнул с неё пыль и бросил в раствор серной кислоты (**р-ция 11**). Он окутался белой пеной, а спустя некоторое время раствор стал фиолетовым. Меня пленила идея получить кристаллы такого же оттенка. Я достал колбу с забытым «1», залил его концентрированной серной кислотой (**р-ция 12**), перенёс в фарфоровую чашку и нагрел у открытого окна, воняло страшно... потом появился белый дым... после упаривания досуха в чашке осталось белое вещество, для надёжности прокалил его до прекращения изменения массы (**р-ция 13**). Полученное вещество соскрёб в горячий фиолетовый раствор и плотно закупорил».

«День 59-й. Я не делал записи с прошлого четверга. Из забытого мною

раствора выпал сиреневый мелкокристаллический осадок (*р-ция 14*). Предположив, что это ожидаемый осадок M_1 , я приготовил раствор, опустил в него затравку и стал ждать. Однако большого фиолетового кристалла так и не появилось. Фрау Беккер была обрадована пылившимся у меня эксикатором, сразу определив ему роль в своем повседневном увлечении садоводством».



Вопросы:

6. Назовите металл M . Ответ обоснуйте, как получают металл M (*р-ция 15*)?
7. Запишите уравнение реакций **11 – 15**. Назовите M_1 .
8. Зачем профессор плотно закрывал сосуд? Напишите уравнения возможной реакции (*р-ция 16*). Какого цвета осадок можно было бы ожидать в открытом сосуде?

Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

Волнуйся, знахарь, о травах, почве, камнях, золе.
Снабжай сигнатурой склянку, словно ларец ключом.
Пекись о добротном тигле, об огневом котле.
О звонких весах заботься. Более ни о чем.
М. Щербаков «Фармацевт»

Уходя на пенсию, доктор химических наук К. отдал своему ученику Д. ключи от сейфа. Спустя несколько дней, сотрудники лаборатории извлекали из проржавевшего изнутри сейфа различные банки и свёртки. Чего там только не было: серебряная фольга, ниобиевая проволока, оксиды лантаноидов, препараты платиновых металлов. На дне сейфа, завернутый в промасленную бумагу, лежал слиток тяжелого металла M , покрытый плотной тёмной коркой. Свёрток не был подписан, и для идентификации металла сначала пытались ограничиться внешним осмотром. Металл был мягок, и легко царапался ножом, обнажавшим под коричневой коркой синевато-белый срез. Однако чёрно-коричневый цвет оксида заставил откинуть первые предположения о природе металла, после чего небольшой кусочек растворили в концентрированной

азотной кислоте. Металл растворился легко и без остатка (*реакция 1*), в растворе образовалась бесцветная соль **A** и выделился красно-бурый газ **B**. Бесцветный раствор (содержащий соль **A**) разделили на три порции. К одной добавили раствор иодида калия, в результате чего образовался зелено-коричневый осадок **B** (*реакция 2*), а супренатант приобрёл тёмную окраску. К другой части раствора добавили разбавленной серной кислоты, однако никаких изменений раствор не претерпел.

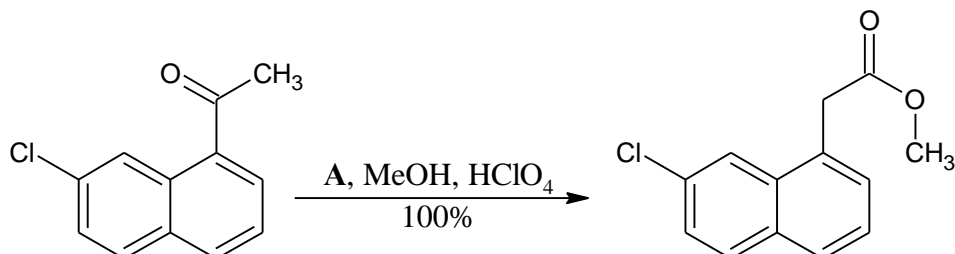
Уже догадываясь к чему идёт дело, **Д.** и его коллега **Б.** с ужасом добавили к третьей части раствора щелочь (*реакция 3*). Выпал чёрно-коричневый осадок **Г**. Осадок декантировали, промыли водой и добавили концентрированной соляной кислоты, что сопровождалось выделением газа **Д** и переходом цвета осадка в белый из-за образования соединения **Е** (*реакция 4*).

Макнув платиновую проволоку в остаток азотнокислого раствора, **Б.** внёс ее в пламя горелки. Первый, и, как они надеются, последний раз в жизни довелось **Д.** и **Б.** увидеть изумительное зелёное окрашивание пламени солями металла **М**. Переглянувшись, химики разделили понятный им двоим фронт работ: один осторожно убрал слиток в плотно закрывающуюся банку, тщательно закрыл крышку, заклеил края парафиновой плёнкой, подписал этикетку и убрал банку в самый дальний угол сейфа. Другой, тем временем, аккуратно собрал всю использованную посуду, тщательно отмыл платиновую проволоку в азотной кислоте, а остальную посуду подготовил к утилизации. Оба химика несколько раз вымыли руки с мылом. Так как работали аккуратно, последствий (кроме сочинения этой задачи) история не имела.

- 1) Установите металл **М** и соединения **A-E**, запишите уравнения реакций **1 – 4**.
- 2) Первоначальные предположения химиков о природе металла – элементы **X** и **У**, соседствующие в периодической системе. Для нитрата одного из них ожидался жёлтый осадок с **KI** (запишите реакцию (*реакция 5*)) и осадок с серной кислотой (какого цвета? Запишите реакцию (*реакция 6*)), для другого – белый осадок избытком гидроксида натрия (запишите реакцию (*реакция 7*)).

3) Запишите не менее трёх возможных реакций, происходящих на поверхности металла **М** при контакте с воздухом. (*реакции 8-10*)

Соединение **А** применяется в органическом синтезе как сильный и селективный окислитель. Так, например, кетон (1) может быть окислен в сложный эфир (2) метанольным раствором кристаллогидрата **А** (*реакция 11*):



Для проведения реакции на 1.085 г кетона (1) берут стехиометрическое количество кристаллогидрата **А** (2.356 г).

4) Определите состав кристаллогидрата, запишите уравнение реакции. Какова роль хлорной кислоты?

Соединение **З**, одного качественного состава с **Е**, может быть получено по следующей методике:

При температуре жидкого азота в ампулу (30 мл) конденсируют 10 мл чистого вещества **И** (при 25°C **И** – окрашенный газ, состоящий из трёх элементов), вносят 1 г металла **М**, вакуумируют и отпаивают. Ампулу помещают в защитный кожух и нагревают на кипящей водяной бане 5 суток (*реакция 12*).

По охлаждению из коричневого маточного раствора выпадают бесцветные кристаллы **К** (содержание хлора 37.69%), которые выдерживают в динамическом вакууме несколько часов (*реакция 13*). Остаток представляет собой чистое соединение **З** (бесцветные, чрезвычайно гигроскопичные кристаллы). Каково строение соединения **К**?

5) Запишите уравнения реакций, определите состав соединений (**И**, **К**, **З**).

Соединение **В** способно реагировать с иодом, однако при некотором внешнем сходстве формул, истинная природа продуктов реакций зависит от использованного растворителя. Проведение реакции в спирте приводит к образованию практически чёрных кристаллов **Л** не содержащих сольватных

молекул (*реакция 14*), в то время как из раствора в диметилсульфоксиде (ДМСО) выпадают кристаллы молекулярного соединения **М'** оранжево-красного цвета, катион металла в которых имеет тригонально-бипирамидальное окружение (*реакция 15*). Соединение **Л** реагирует с раствором RbI с образованием кристаллической красной соли **Н** (соотношение Rb:M = 1:1) (*реакция 16*).

б) Определите состав **Л**, **М'** и **Н**, укажите степени окисления металла в этих соединениях. Изобразите строение **М'**.

Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)

Бинарные соединения **А** и **Б** одинакового количественного состава (изомеры), содержащие только атомы главных подгрупп периодической системы, образуются при высоком давлении и температуре из бинарного вещества **В** и простого вещества **Г** (*реакция 1*). **А** – очень неустойчивое вещество, легко взрывающееся при нормальных условиях, поэтому его химические свойства плохо изучены, а **Б** – устойчиво при хранении в течение нескольких недель. **Б** частично растворяется в 1 М растворе NaOH (*реакция 2*), причем при пропускании в полученный раствор углекислого газа выделяется белый осадок (*реакция 3*). **Б** даёт белый осадок и бурый газ при растворении в концентрированной азотной кислоте (*реакция 4*), а также выделяет газ и образует светлый осадок при взаимодействии с горячей концентрированной соляной кислотой (*реакция 5*).

Структура **А** – гексагональная ($a = b = 3.89 \text{ \AA}$, $c = 5.91 \text{ \AA}$, $\gamma = 60^\circ$), в ней атомы элемента **Х** имеют координационное число 3 (контактируют с 3 атомами **У**), а атомы элемента **У** располагаются в октаэдрах из атомов **Х**. Структура **Б** иная – в ней равное количество катионов и анионов образуют тетрагональную решетку с параметрами $a = b = 6.10 \text{ \AA}$ и $c = 7.48 \text{ \AA}$, число формульных единиц $Z = 4$. Экспериментально определенная плотность **Б** составляет 5.51 г/см^3 – данное значение оказывается значительно меньше, чем ожидаемое из кристаллографических параметров.

Вещества **Д** и **Е** содержат по 1 общему элементу с **А** и **Б**, причем **Д**

содержит также соседа по подгруппе одного, а **Е** – соседа по подгруппе второго элемента, содержащегося в **А** и **Б**. **Д** образует только изомер, изооструктурный **А**, а **Е** – только изомер, изооструктурный **Б**.

Д растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании (*реакция 6*), при этом выделяется бесцветный газ тяжелее кислорода. При внесении в концентрированную азотную кислоту **Е** растворяется с образованием бесцветного раствора и бурого газа (*реакция 7*).

1. Определите элементы **Х**, **У**, формулы веществ **А** – **Е**. Формулы **А** и **Б** запишите, указав степени окисления элементов. Ответ подтвердите расчетом. Список формул оформите в виде таблицы:

Х	У	А	Б	В	Г	Д	Е

2. Запишите уравнения *реакций 1 – 7*.

3. Как называется тип изомеров, аналогичных **А** и **Б**? Приведите еще один пример пары неорганических соединений, принадлежащих к такому типу изомеров.

4. Сколько формульных единиц вещества **А** содержит его элементарная ячейка?

Бинарное вещество **Ж** имеет тот же количественный состав, что **А** и **Б**, но иной качественный. **Ж** имеет слоистую структуру, в которой каждый слой имеет толщину 3.07 Å, а расстояние между слоями составляет 1.70 Å. На каждый атом металла в слое приходится площадь 0.173 нм². Плотность твердого **Ж** равна 7.385 г/см³. Каждый атом неметалла связан с 3-мя атомами. Вещество **Ж** неустойчиво, при нагревании до 350°C в токе аргона потеря массы составляет ≈ 11%, а при нагревании в токе фтора ≈ 28%.

5. Определите формулу вещества **Ж**, укажите степени окисления элементов. Ответ аргументируйте расчетом.

6. Изобразите окружение атома металла, если все они эквивалентны в структуре.

7. Запишите уравнения реакций термического разложения **Ж** и взаимодействия **Ж** с F₂.

Органическая химия

Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Конструирование циклопропановых систем

Хотя синтезы различных замещенных циклопропанов известны уже примерно 150 лет, интерес к химии циклопропанов значительно вырос, начиная с середины XX века в связи с открытием новых эффективных способов создания циклопропановых систем. Так, в 1954 году Дёринг и Хоффман описали метод циклопропанирования алкенов при помощи дихлоркарбена, генерируемого в реакции хлороформа с *трет*-бутилатом калия в безводных условиях. Это послужило толчком к развитию и распространению карбеновых способов получения циклопропанов.

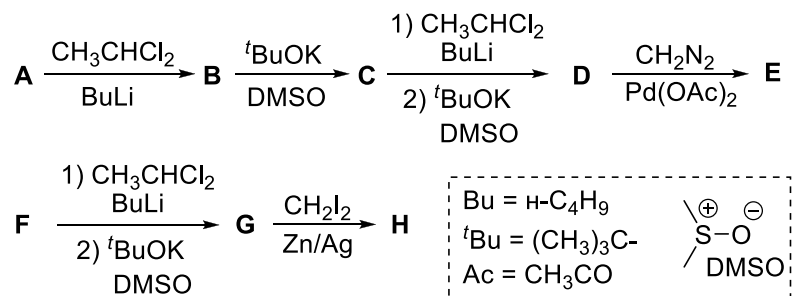
1. Напишите трёхстадийный механизм предложенной Дёрингом и Хоффманом реакции на примере циклогексена.

Для образования трёхчленного цикла в синтетической практике также используют диазосоединения. Например, диазометан CH_2N_2 при облучении распадается на молекулярный азот и карбен $:\text{CH}_2$, который присоединяется по связи $\text{C}=\text{C}$ донорного алкена. Недостатком этого метода является генерация карбена как в синглетном, так и в триплетном состоянии; последняя форма наряду с продуктами циклопропанирования способна давать продукты внедрения по связи $\text{C}-\text{H}$. Поэтому была разработана альтернативная методика циклопропанирования алкенов диазосоединениями в мягких условиях при катализе различными соединениями палладия, родия, меди и других переходных металлов. В этом случае металл взаимодействует с диазосоединением, образуя карбеновый комплекс, который способен быстро и селективно вступать в реакцию (2+1) циклоприсоединения. В то же время взаимодействие диазометана с алкенами, содержащими электроноакцепторные заместители при двойной связи, идёт по-другому: вначале образуется продукт (3+2)-циклоприсоединения, который при последующем термоллизе или фотоллизе даёт циклопропан с высоким выходом, причем обе стадии протекают с сохранением относительной конфигурации.

2. Напишите структурные формулы промежуточного (I) и конечного (II) продуктов взаимодействия диазометана с диметиловым эфиром

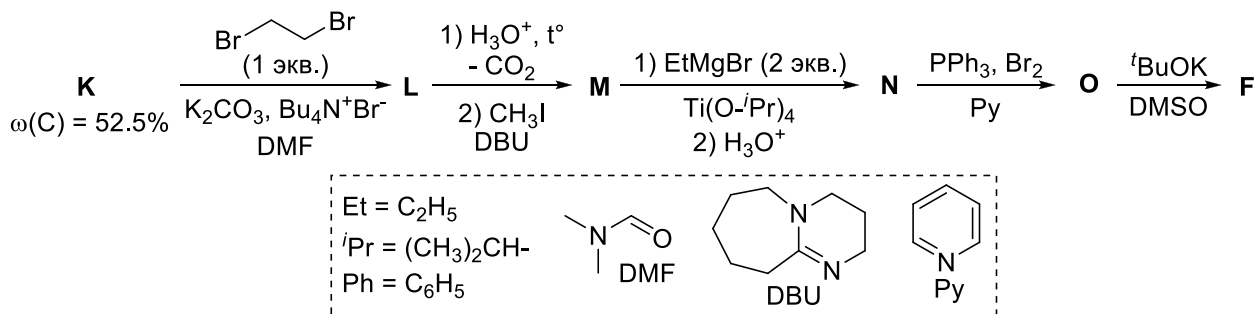
транс-2,3-диметилбутендиовой (фумаровой) кислоты с указанием стереохимии.

Ниже приведена схема синтеза интересных изомерных углеводородов **E** и **H**, которые характеризуются высокой энергией напряжения и необычной геометрией.



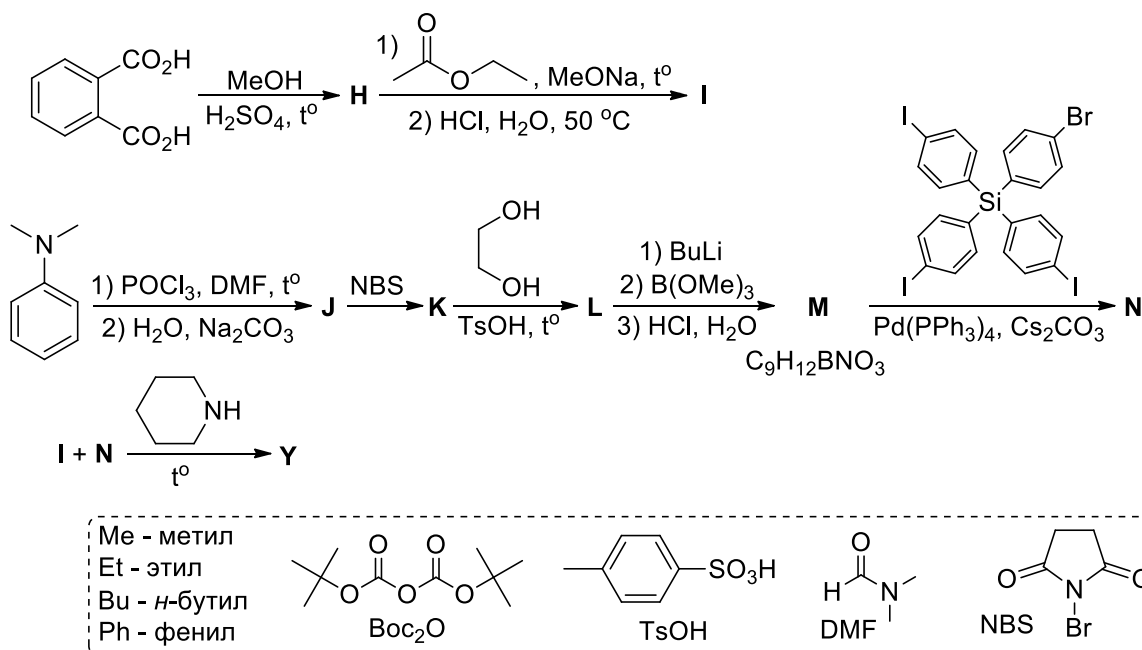
3. Напишите структурные формулы соединений **A – H**, учитывая, что при сжигании в избытке кислорода 1.00 г **A** образуется 1.66 л CO_2 (при н.у.) и 1.00 г H_2O . По данным спектроскопии ЯМР в соединении **A** три типа атомов углерода и два типа атомов водорода, а в **F** – два типа атомов углерода и один тип атомов водорода. Как вещество **E**, так и вещество **H** содержат только вторичные и четвертичные атомы углерода. Также известно, что $M(\text{A}) < 100$ г/моль.

Углеводород **F** является важным стартовым веществом в синтезах полициклопропановых систем. **F** может быть получен по приведённой ниже схеме из широко используемого в органическом синтезе соединения **K**, в спектре ^{13}C ЯМР которого содержится 4 сигнала, а в спектре ^1H ЯМР – три сигнала: δ , м.д. = 4.21 (кв), 3.36 (с), 1.29 (т) с относительной интенсивностью 2 : 1 : 3 (с – синглет, т – триплет, кв – кватрет). Стадия получения **N** представляет собой ещё один оригинальный метод создания циклопропанового кольца – реакцию Кулинковича. В ИК-спектре **N** присутствует широкая полоса поглощения с максимумом на 3332 см^{-1} .



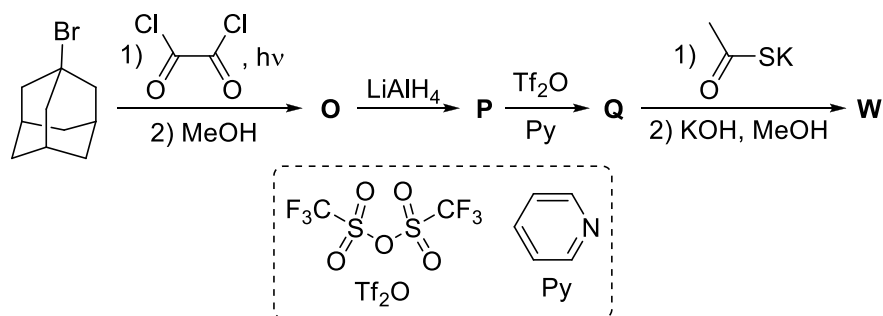
4. Напишите структурные формулы соединений **K – O**.

В результате совместной работы химиков из университетов Гёттингена,



1. Напишите структурные формулы веществ **A – N**, **X** и **Y**. Известно, что в спектре ЯМР ^1H вещество **D** даёт два синглета при 6.78 и 2.26 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 3, а вещество **I** – два мультиплета при 7.96 и 7.87 м.д. и синглет при 3.24 м.д. с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1. Другие сигналы в спектрах ЯМР ^1H этих соединений отсутствуют.

Другим интересным направлением является дизайн триподальных молекул, которые могут адсорбироваться на плоских поверхностях металлов, образуя самособирающиеся монослои – единичные слои адсорбированных молекул, организованных в более или менее упорядоченные домены. Самособирающиеся монослои можно использовать для модификации таких свойств поверхности, как адгезия, устойчивость к различным химическим реагентам, электрохимические свойства и др. В 2006 году японские учёные синтезировали триподальное соединение **W**, которое образует самособирающийся монослой на поверхности золота.



2. Напишите структурные формулы соединений **O – Q** и **W**. Соединение **O** даёт

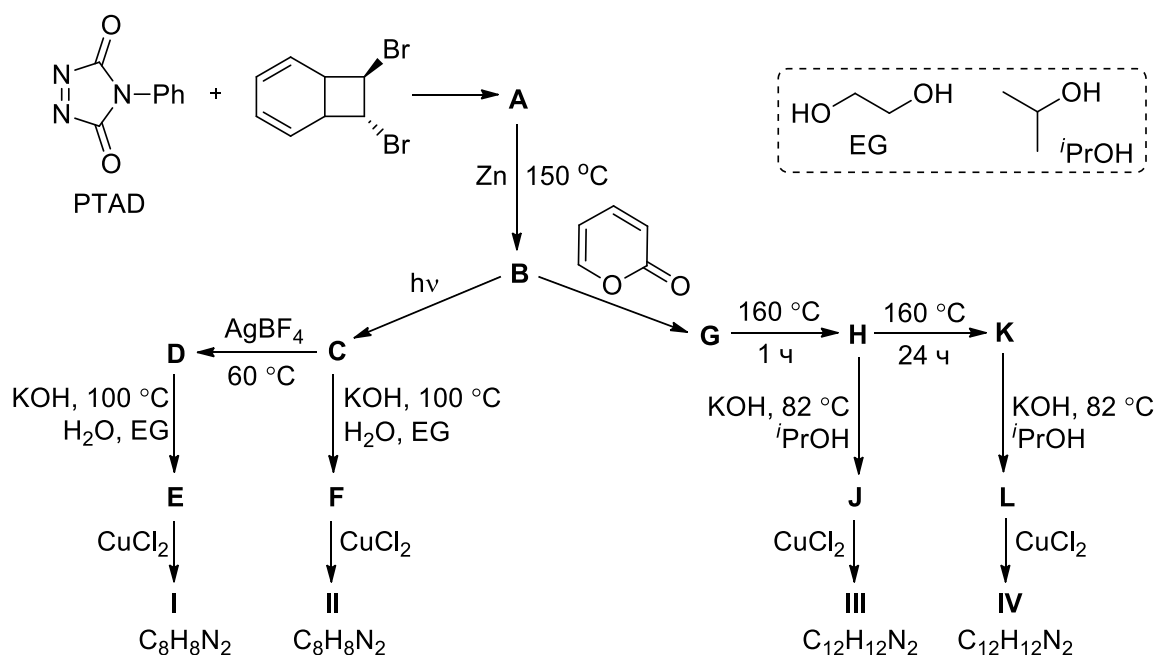
6 сигналов в спектре ^{13}C ЯМР и следующие сигналы в спектре ^1H ЯМР (δ , м.д.): 3.71 (9H), 2.40 (6H), 2.03 (6H).

3. Объясните, за счёт чего соединение **W** адсорбируется на поверхности золота.

Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

Каркасные структуры

В 70–80-х годах двадцатого века по всему миру проводились исследования по поиску подходов к синтезу напряжённых каркасных углеводородов. В одном из таких методов предлагалось использовать 4-фенил-1,2,4-триазалин-3,5-дион (PTAD). В этом случае стратегия синтеза каркасного углеводорода заключалась в получении азосоединения, которое в дальнейшем при нагревании или облучении будет претерпевать отщепление молекулы азота с одновременным образованием связи углерод-углерод. В качестве потенциальных предшественников каркасных углеводородов были синтезированы четыре азосоединения **I** – **IV** по приведённой ниже схеме.




Однако надежды химиков оправдались лишь частично: соединения **II** и **IV** оказались устойчивыми к нагреванию и облучению. Соединения **I** и **III**, напротив, были неустойчивыми и уже при получении легко претерпевали отщепление молекулы азота. При этом вместо желаемых каркасных углеводородов **I** превратился в трициклический углеводород **X**, а **III** – в трициклический углеводород **Y**.

В соединениях **I** – **IV** и **X**, **Y** имеются только группы СН. Число типов структурно неэквивалентных атомов углерода в этих веществах приведено в таблице:

Соединение	I	II	III	IV	X	Y
Число типов структурно неэквивалентных атомов С	3	3	6	6	5	3

В ходе превращения **C** в **D** разрывается две связи С–С и образуется столько же новых углерод-углеродных связей. В структуре соединения **D** присутствует

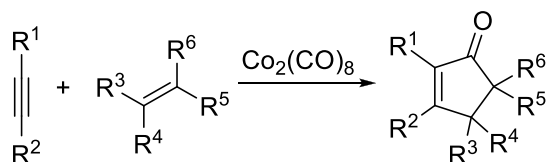
фрагмент бицикло[3.1.0]гексана . Также известно, что соединение **H**, в отличие от **K**, легко вступает в реакцию с РТАД.

1. Напишите структурные формулы соединений **A** – **L** и азосоединений **I** – **IV**.
2. Напишите структурную формулу продукта реакции соединения **H** с РТАД.
3. Напишите структурные формулы углеводородов **X** и **Y**.

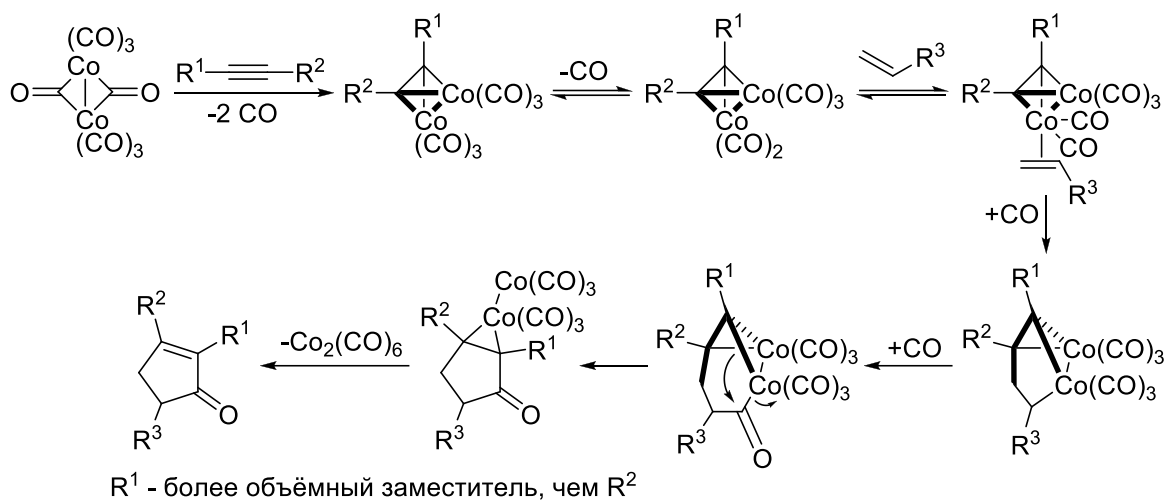
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

Реакция Посона-Канда

Реакция Посона-Канда представляет собой (2+2+1) циклоприсоединение алкина, алкена и монооксида углерода с образованием производного циклопент-2-енона по общей схеме

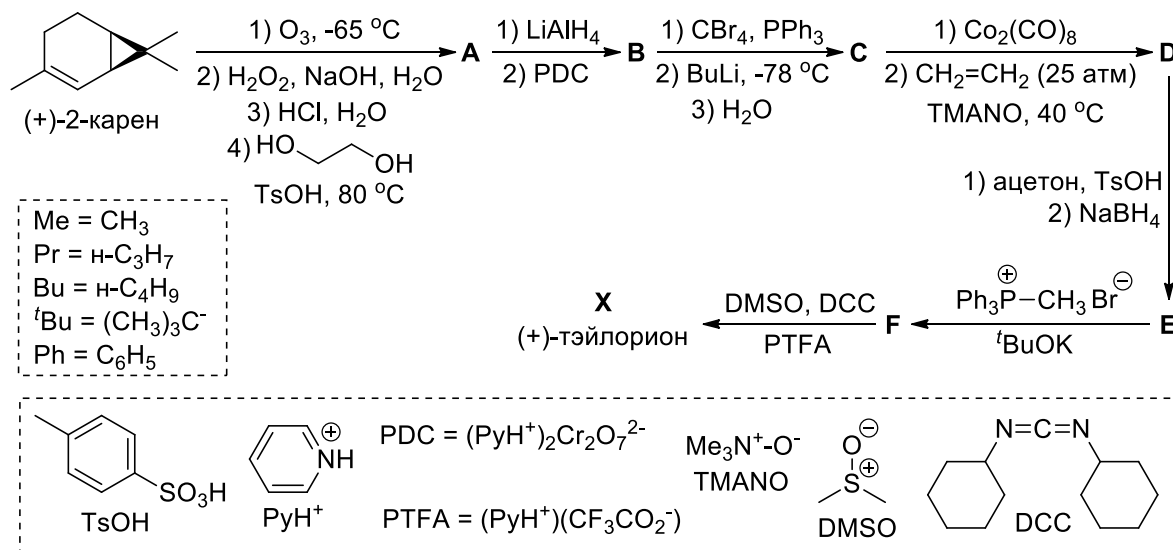


Эта реакция была открыта в начале 1970-х годов Ихсаном Кандом, постдоком в лаборатории Петера Людвиг Посона в университете Стратклайда в Глазго, Шотландия. Источником СО обычно является карбонильный комплекс переходного металла, чаще всего – октакарбонил дикобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Обычно используют стехиометрические количества такого комплекса, хотя есть и каталитические варианты проведения реакции (в этом случае процесс проводят в атмосфере СО). Ниже приведён общепринятый механизм реакции Посона-Канда. Скорость-определяющей стадией механизма обычно является обратимая диссоциация СО с образованием 16-электронного комплекса.



1. Реакция Посона-Канда ускоряется в присутствии *N*-оксидов аминов, например, *N*-оксида *N*-метилморфолина (NMO) или *N*-оксида триметиламина (TMANO). Дайте объяснение этому эффекту с учётом того, что механизм реакции при добавлении *N*-оксидов не изменяется.

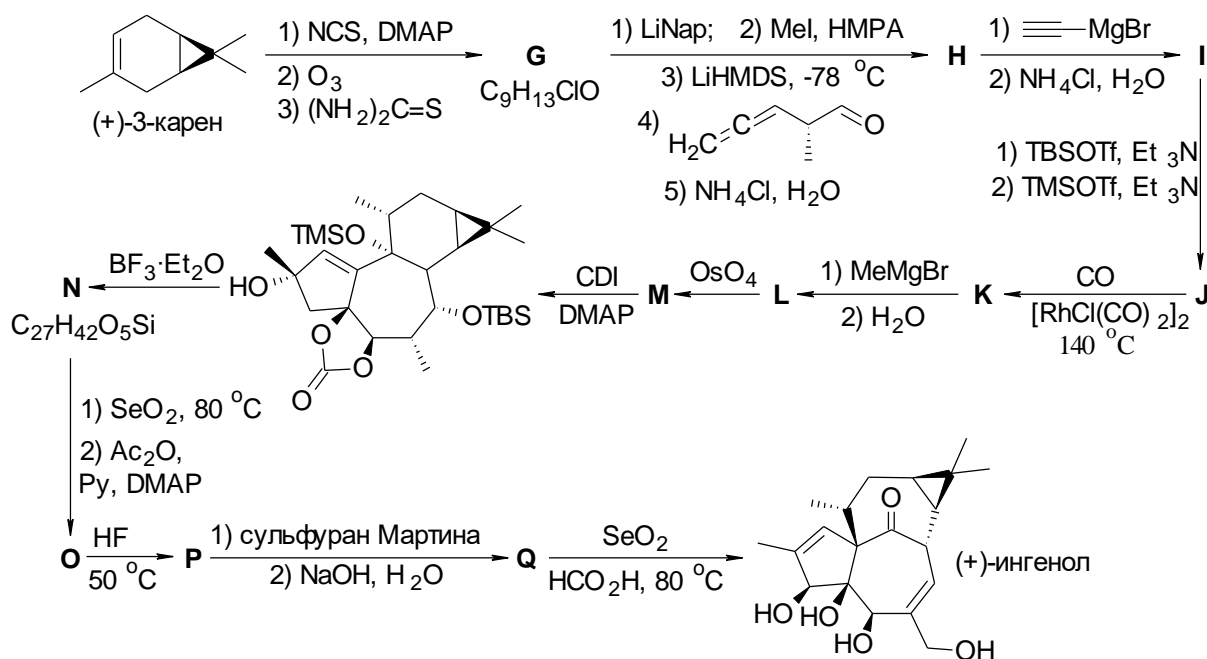
Примером использования такой модифицированной реакции Посона-Канда является синтез сесквитерпеноида (+)-тэйлориона (**X**) исходя из (+)-2-карена, проведённый в 1996 году группой профессора Уильяма Керра в том же университете Стратклайда. Ниже представлена схема этого синтеза.

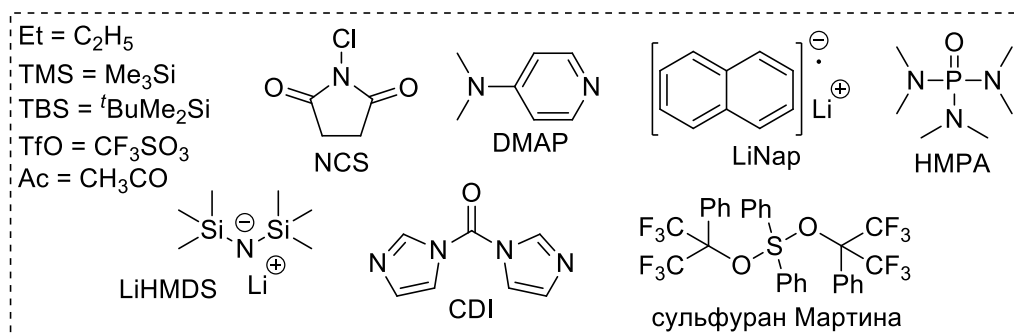


2. Напишите структурные формулы соединений **A** – **F** и **X**. Известны данные спектроскопии ЯМР для вещества **E**: ¹H ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. = 7.27 (1H), 3.78 (1H), 2.58 (2H), 2.36 (2H), 2.05 (уш.с, 1H), 1.55–1.20 (группа сигналов, 5H), 1.18 (д, 3H), 1.17 (с, 3H), 0.98 (с, 3H), 0.90 (1H); ¹³C ЯМР (CDCl₃): δ, м.д. =

211.1, 156.1, 143.4, 67.75, 39.49, 33.76, 29.34, 29.20, 26.66, 23.57, 22.28, 21.38, 20.30, 15.67 (с – синглет, уш.с – уширенный синглет, д – дублет).

Нередко в полных синтезах природных соединений реакция Посона-Канда проводится внутримолекулярно, при этом образуются бициклические системы. Так, в 2013 году группа известного специалиста по полному синтезу профессора Фила Барана из исследовательского института Скриппса (Калифорния) осуществила полный синтез дитерпеноида (+)-ингенола из (+)-3-карена с использованием внутримолекулярной реакции Посона-Канда. (+)-Ингенол представляет собой весьма интересный объект для полного синтеза благодаря своей уникальной структуре, содержащей стерически напряжённый *in,out*-[4.4.1]бициклоундекановый остов. Также немаловажно, что сложноэфирные производные ингенола проявляют противораковую активность по результатам доклинических исследований. В частности, мебутат ингенола применяется для лечения актинического кератоза – предраковой патологии кожи, вызванной продолжительным действием солнечного ультрафиолетового излучения. Схема синтеза (+)-ингенола группой Барана приведена ниже.

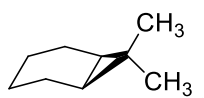




3. Напишите структурные формулы соединений **G** – **Q**.

Для подтверждения стереохимии вещества **G** Баран с соавторами воспользовались методом двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР NOESY. Этот метод позволяет установить ядра, которые близко расположены друг относительно друга в пространстве – между сигналами таких ядер попарно будут наблюдаться кросс-пики в спектре NOESY независимо от того, есть ли между этими ядрами спин-спиновое взаимодействие. В спектре ¹H ЯМР соединения **G** присутствуют следующие сигналы: δ, м.д. = 3.93 (т, J = 3.0 Гц, 1H), 3.02 (дд, J = 18.6, 9.0 Гц, 1H), 2.62 (ддд, J = 16.5, 9.2, 2.9, 1.1 Гц, 1H), 2.24 (дт, J = 18.6, 1.4 Гц, 1H), 2.03 (ддд, J = 16.4, 5.0, 3.1 Гц, 1H), 1.26 (тд, J = 9.1, 1.9 Гц, 1H), 1.07 (с, 3H), 0.95 (тд, J = 9.2, 5.0 Гц, 1H), 0.85 (с, 3H) (с – синглет, т – триплет, дд – дублет дублетов, дт – дублет триплетов, тд – триплет дублетов, ддд – дублет дублетов дублетов, дддд – дублет дублетов дублетов дублетов). В спектре NOESY кросс-пики наблюдались между следующими парами сигналов: 3.93 и 2.03 м.д., 3.02 и 2.24 м.д., 3.02 и 1.26 м.д., 2.62 и 2.03 м.д., 2.62 и 0.95 м.д., 2.24 и 0.85 м.д., 2.03 и 0.85 м.д., 1.26 и 1.07 м.д., 1.26 и 0.95 м.д., 1.07 и 0.95 м.д., 1.07 и 0.85 м.д.

4. Воспользовавшись приведёнными данными, выполните полное соотнесение сигналов в спектре ¹H ЯМР соединения **G** с учётом стереохимии. Для изображения углеродного каркаса **G** используйте конформацию

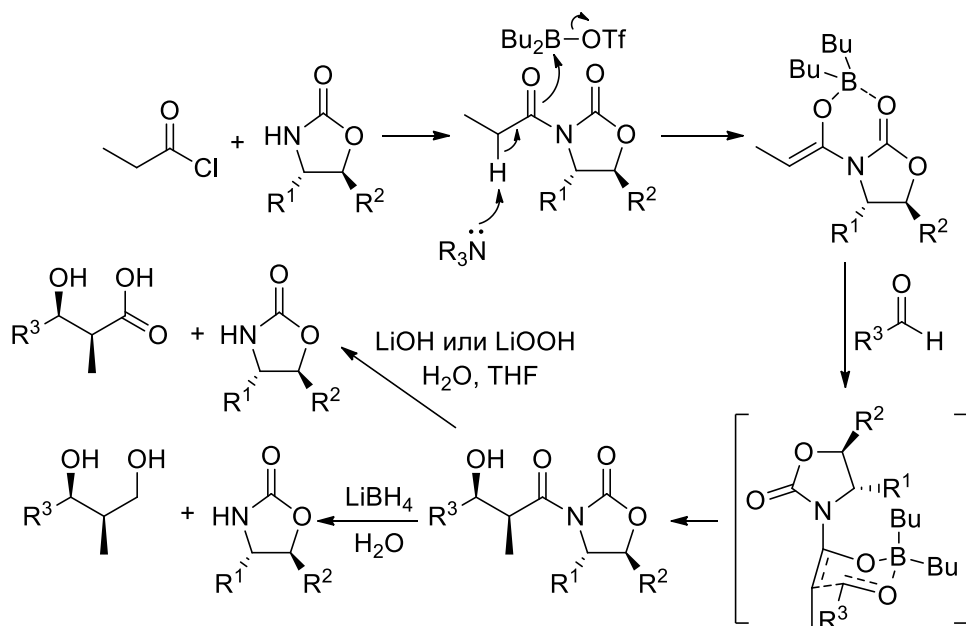


Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

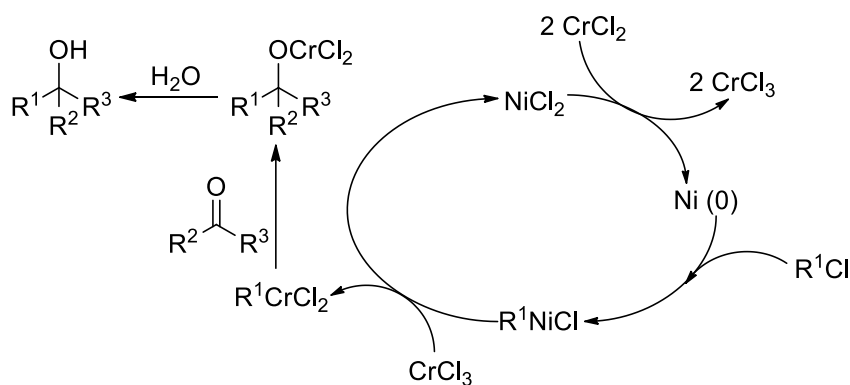
Стереоселективный синтез рапамицина

Рапамицин – иммунодепрессант, применяемый для искусственного угнетения иммунитета при трансплантации органов. В частности, рапамицин широко применяется во врачебной практике при трансплантации почек. Впервые он был выделен в 1975 году из бактерий *Streptomyces hygroscopicus*, которые его вырабатывают, а через несколько лет с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа была установлена его структура. С этого момента химики начали предпринимать попытки стереоселективного полного синтеза рапамицина, которые увенчались успехом в 1993 году. В этом году три независимых группы исследователей опубликовали свои подходы к синтезу рапамицина, однако первенство принадлежало группе признанного специалиста в области полного синтеза природных соединений Кирьякоса Николау из университета Калифорнии в Сан-Диего и исследовательского института Скриппса. В качестве ключевых стадий Николау использовал асимметрическую альдольную конденсацию Эванса, а также реакцию Нозаки-Хиямы-Киши.

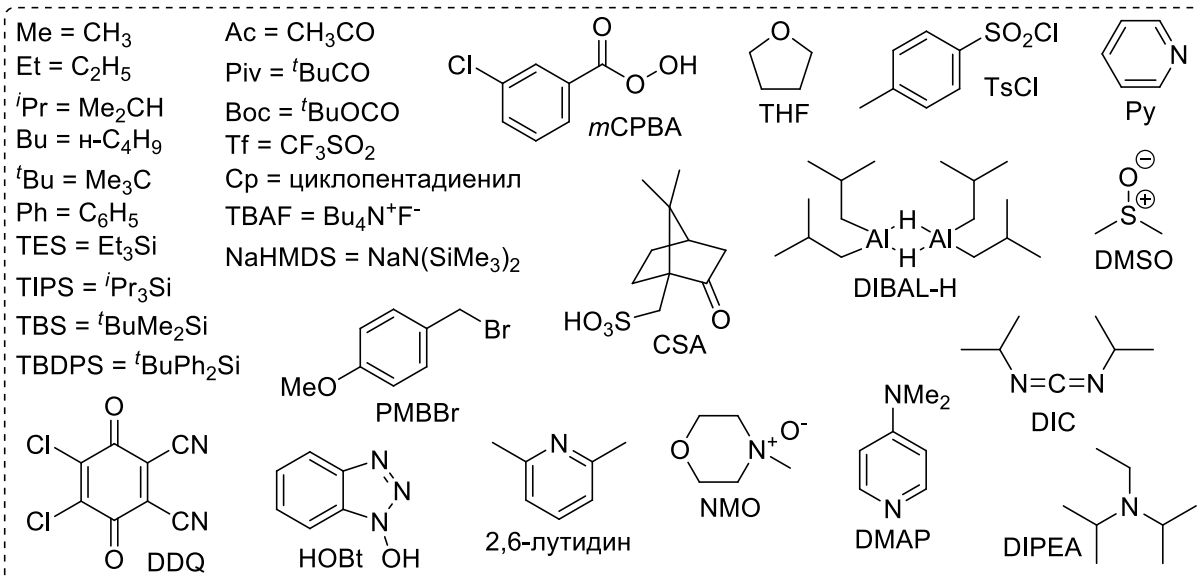
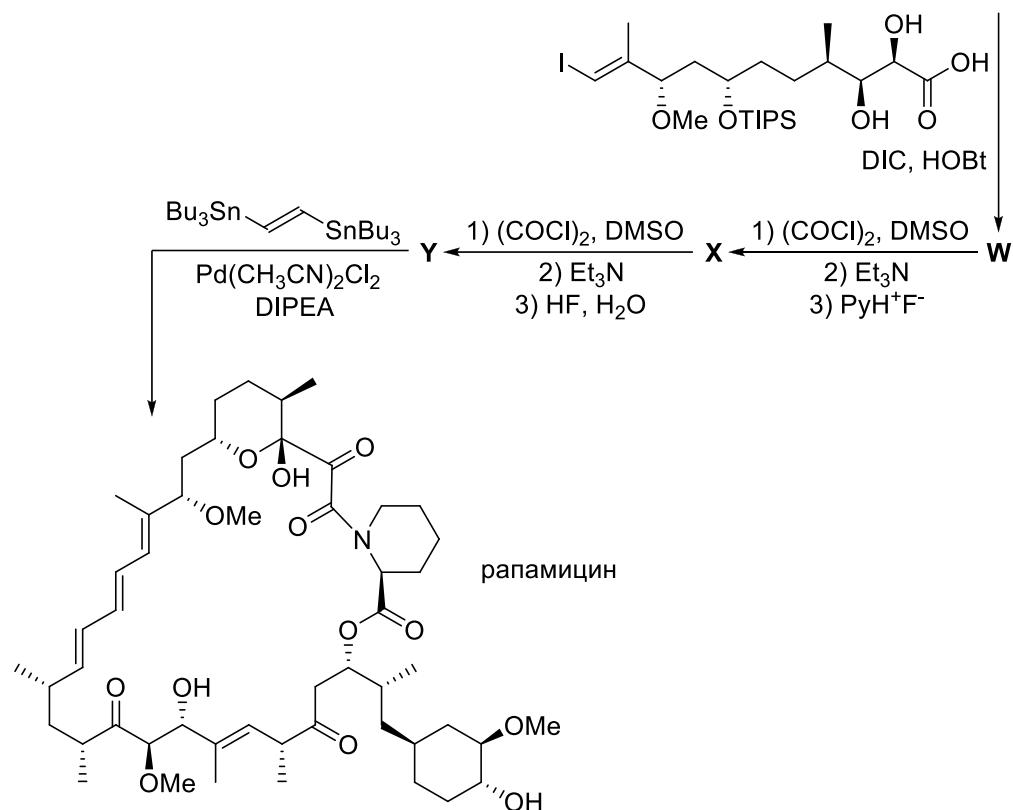
Альдольная конденсация в варианте Эванса начинается с введения в метиленовую компоненту хирального оксазолидинона; образующееся соединение далее взаимодействует с дибутилбортрифлатом в присутствии основания, в результате чего селективно образуется (*Z*)-енолят. Далее в соответствии со схемой Циммермана-Тракслера при взаимодействии с карбонильной компонентой преимущественно образуется продукт *син*-присоединения. Для удаления оксазолидинонового фрагмента обычно проводят восстановление имидной группы или её гидролиз. Энантиомерный избыток для продукта реакции, как правило, составляет не менее 98%. Схема взаимодействия метиленовой компоненты с оксазолидиноном, реакции Эванса и последующего восстановления представлена ниже.



Реакция Нозаки-Хиямы-Киши представляет собой нуклеофильное присоединение по карбонильной группе и напоминает взаимодействие карбонильных соединений с реактивами Гриньяра, но является гораздо более хемоселективной. Так, в условиях реакции Нозаки-Хиямы-Киши не затрагиваются многие функциональные группы, реагирующие с реактивами Гриньяра; кроме того, становится возможным селективное нуклеофильное присоединение к альдегидной группе в присутствии кетогруппы. Механизм включает в себя стадии окислительного внедрения Ni(0) с последующим переметаллированием, в результате чего образуется нуклеофильная частица, атакующая по карбонильной группе. Данная реакция не является стереоселективной, поэтому энантиомеры, образующиеся в ходе этой реакции, авторам пришлось разделять. Схема реакции Нозаки-Хиямы-Киши представлена ниже.



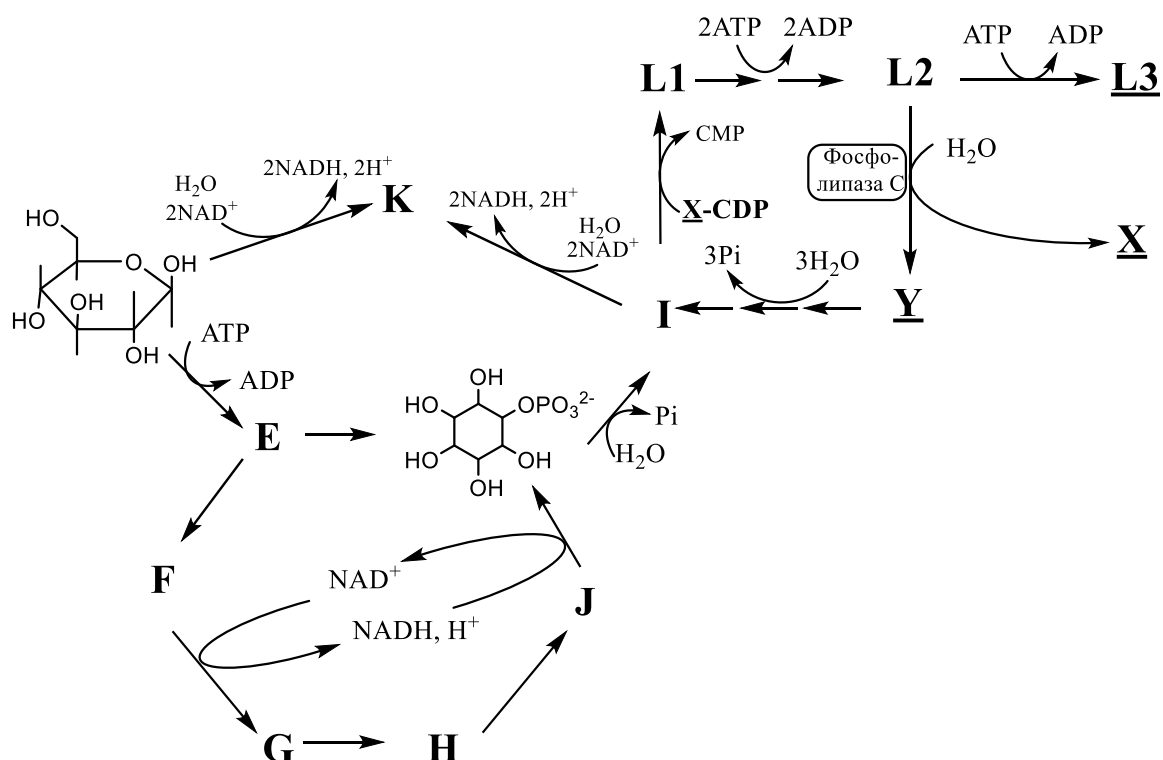
Ниже приведена схема синтеза рапамицина группой Николау исходя из (+)-β-цитронеллена.



1. Напишите структурные формулы веществ А – Y (указывать стереохимию необязательно).

Инозитол **I** является важной регуляторной молекулой и иногда ошибочно называется витамином **B8** - он может синтезироваться в организме человека из глюкозы и не является незаменимым нутриентом. После синтеза инозитол формирует соответствующий липид **L2**, который служит основным прекурсором для производства вторичных мессенджеров **X**, **Y** и **L3**.

Схема фосфоинозитидного обмена представлена ниже:



Известно, что:

- Фосфорилирование глюкозы с образованием **E** происходит по наиболее стерически доступному сайту.

- **F**, **G**, **H**, **J** – интермедиаты, образующиеся в активном центре фермента, превращающего **E** в фосфоинозитол. Учтите, что **F** – ациклическая форма **E**, а **H** – производное 5,6-ендиола.

- В молекуле **L3** инозитол связан с остатками фосфорной кислоты через 1,3,4,5 гидроксильные группы (отсчет атомов начинается от углерода с самым старшим заместителем), а в молекуле **L2** фосфаты присоединены несимметрично.

- **K** – форма выведения инозитола из организма, содержит карбоксильную группу.

3. Изобразите структурные формулы веществ **E-K**, **L1**, **L2**, **L3**, **Y**.
Здесь формулу инозитола можно изображать без стереохимии.

4. Какое количество стереоизомеров **I** теоретически может существовать? Есть ли среди них оптически активные молекулы и сколько их? Изобразите структурные формулы всех стереоизомеров.

Далее **Y**, воздействуя на свой рецептор на поверхности эндоплазматического ретикулума (ЭПР), высвобождает другой неорганический вторичный мессенджер **Z**. Известно, что концентрация **Z** внутри ЭПР на 3 порядка больше концентрации в цитоплазме. Равновесный потенциал **Z** на поверхности мембраны ЭПР -92мВ. Основная форма депонирования **Z** в организме – фосфат **P** ($\omega(\mathbf{Z})=39,84\%$). Дефицит **P** может привести к тяжелым инвалидизирующим переломам шейки бедра.

Определите **Z** и **P**

Справочная информация:

- *ATP, ADP и AMP – аденозинтрифосфат, аденозиндифосфат и аденозинмонофосфат, соответственно*

- *CoASH – кофермент A;*

- *P_i, PP_i– неорганический фосфат и пирофосфат, соответственно*

- *CDP и CMP – цитидиндифосфат и цитидинмонофосфат, соответственно*

- *NADH и NAD⁺ – восстановленная и окисленная формы никотинамид адениндинуклеотида, соответственно;*

- *Равновесный потенциал рассчитывается по формуле Нернста: $V_m = -\frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right)$ (учтите, что в клеточных условиях $T=37^\circ\text{C}$, F – константа*

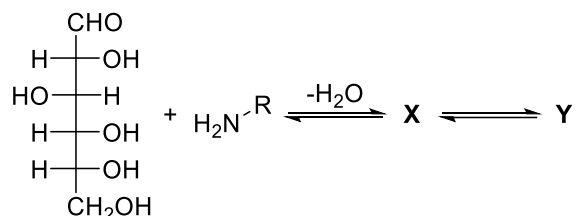
Фарадея равная 96485 Кл/моль)

Задача 2

Сладкая жизнь

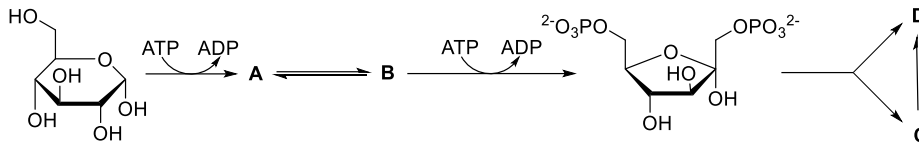
*«Как много, однако, существует такого, в чём я не нуждаюсь»
Сократ*

Сахарный диабет второго типа иногда называют эпидемией 21 века - его распространенность с каждым годом неуклонно увеличивается. Это связано с изменением пищевого поведения современного человека, в рационе которого количество легко усваиваемых углеводов и липидов стало сильно превышать физиологические нормы. Опасен сахарный диабет тем, что он увеличивает риск развития серьезных сердечно-сосудистых поражений с последующими смертельными событиями - инфарктами миокарда, головного мозга, периферических конечностей и т.д. Основным показателем тяжести состояния пациента с сахарным диабетом является уровень глюкозы в крови - чем он выше, тем активнее идут деструктивные процессы. Молекула глюкозы, будучи альдозой, способна вступать в реакцию с аминогруппами белков (на схеме белок обозначен как H_2N-R), что принято называть процессом гликирования.



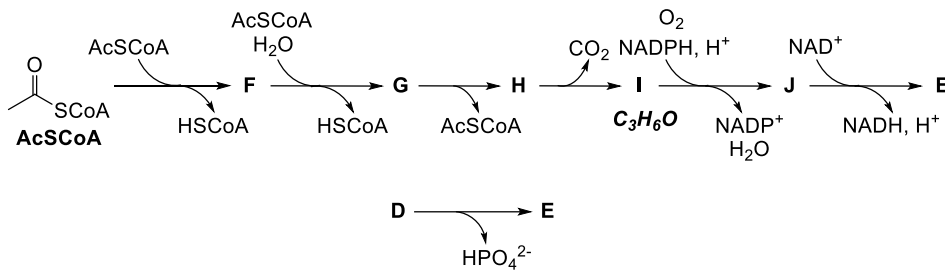
1. Дополните схему гликирования структурными формулами **X** и **Y**. Вещество **Y** – это продукт перегруппировки **X** в условиях кислотного катализа, содержащее кето-группу.

Высокая концентрация глюкозы в кровотоке в течение длительного времени также приводит к увеличению количества ее центральных метаболитов, получающихся при расщеплении фруктозо-1,6-бисфосфата на два изомерных триозо-фосфата **C** и **D**. Известно, что изомеризация **A** в **B** и **C** в **D** протекает через промежуточные продукты эндиольной природы.



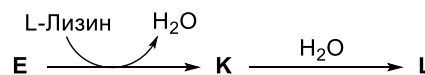
2. Приведите структурные формулы соединений **A–D**. Известно, что **C**, в отличие от **D**, способен реагировать с реактивом Толленса.

Типичным осложнением у пациентов с сахарным диабетом бывает кетоацидоз - активация синтеза кетонных тел (молекул, предназначенных для транспорта ацетильных фрагментов) из триацилглицеридов. При этом возможно образование активного гликирующего агента **E**, кетоальдегида, который также образуется при отщеплении фосфорной кислоты от **D**.



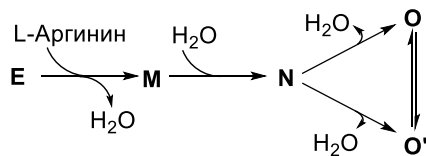
3. Приведите структурные формулы соединений **E–J**.

Гликирование по боковой группе лизина метаболитом **E** приводит к образованию продукта **L**.



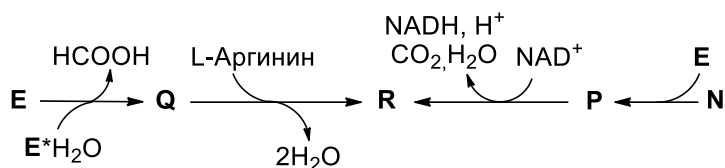
4. Приведите структурные формулы соединений **K** и **L**. Известно, что **L** - ациклическая дикарбоновая кислота, а при её элиминировании по Гофману может образовываться производное канонической аминокислоты аланина.

Также **E** может гликировать аргинин по боковому остатку с образованием продуктов **M** и **N**, аналогичных продуктам гликирования лизина **K** и **L**. Конечными продуктами гликирования аргинина являются вещества **O** и **O'**, содержащие в своей структуре имидазолонное кольцо.



5. Приведите структуры соединений **M**, **N**, **O**, **O'**. Известно, что **O** содержит в своём составе третичный амин.

С другой стороны, возможно протекание реакций с образованием гетероциклических соединений: **P**, содержащего тетрагидропиримидиновое кольцо, и **R**, содержащего в своей структуре пиримидиновое кольцо.

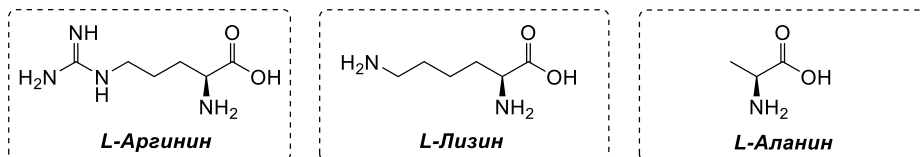


6. Приведите структуры соединений **P**, **Q**, **R**.

7. Какие функциональные группы L-аргинина и L-лизина приводят к тому, что они больше подвержены реакциям гликирования?

8. Запишите реакцию, объясняющую, почему **E** и его гомологи делают белковый каркас межклеточного матрикса сосудов более жестким и менее подвижным. Молекулы белка можно также обозначить R-NH₂.

Справочная информация: NAD(P)H и NAD(P)⁺ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотида (фосфата), соответственно; ATP и ADP – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат, соответственно; CoASH – кофермент А; P_i – неорганический фосфат.

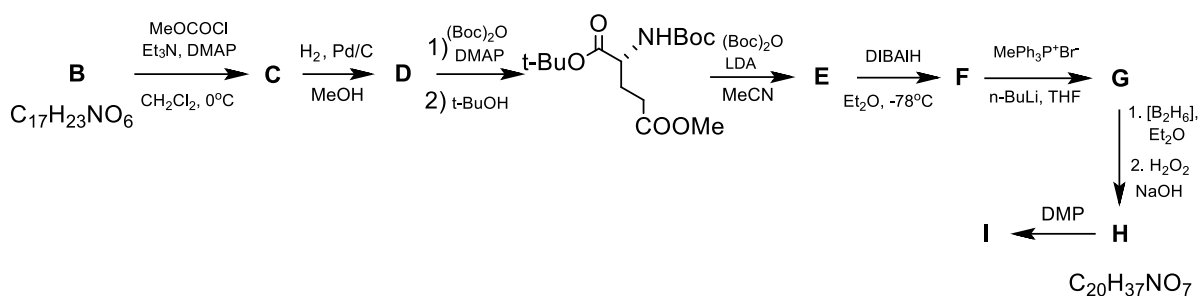


Задача 3

Маркеры курильщика

Хроническая обструктивная болезнь лёгких (ХОБЛ) – заболевание, вызванное воспалительной реакцией тканей лёгких на внешние раздражители (твердые частицы, газы, табак), в результате чего затрудняется прохождение воздуха по воздухоносным путям к альвеолам. Воспалительная реакция данной патологии характеризуется в основном повышенной активностью лейкоцитов, вырабатывающих фермент *эластазу*, которая гидролизует белок стенок альвеол – эластин, из-за чего они теряют свои свойства. В данной реакции происходит расщепление эластина на отдельные фрагменты, которые могут быть обнаружены в крови и моче, в их числе положительно заряженные аминокислоты **A** и **A'** (изомер **A**).

В 2014 году группой японских ученых был осуществлен биомиметический (аналогичный биосинтезу) синтез аминокислот **A** и **A'**, при этом в качестве первоначальных соединений были взяты производные ещё двух протеиногенных (входящих в состав белков) аминокислот **M** и **N** (молярная масса **M** меньше молярной массы **N** на 1 Да). Синтез начинается с коммерчески доступного реагента **B** в присутствии каталитических количеств DMAP:

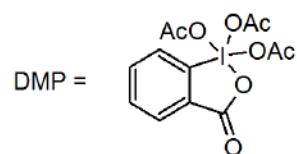
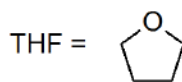
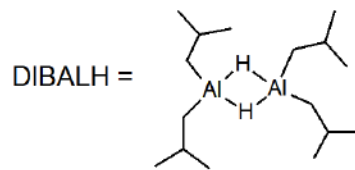
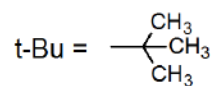
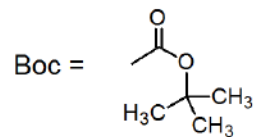
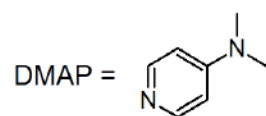


Затем три эквивалента **I** вводят в реакцию с одним эквивалентом производного **M** в присутствии трифлата празеодима в качестве кислоты Льюиса. В результате протекания сложной домино-реакции, включающей конденсацию амина **W** с молекулой **I**, альдольно-кетоновую конденсацию двух молекул **I**, последующее взаимодействие двух образовавшихся интермедиатов между собой и окисление продукта кислородом воздуха образуются изомерные производные замещенного пиридина **X** и **X'**.

Справочные данные:

Me = $-\text{CH}_3$

Et = $-\text{C}_2\text{H}_5$



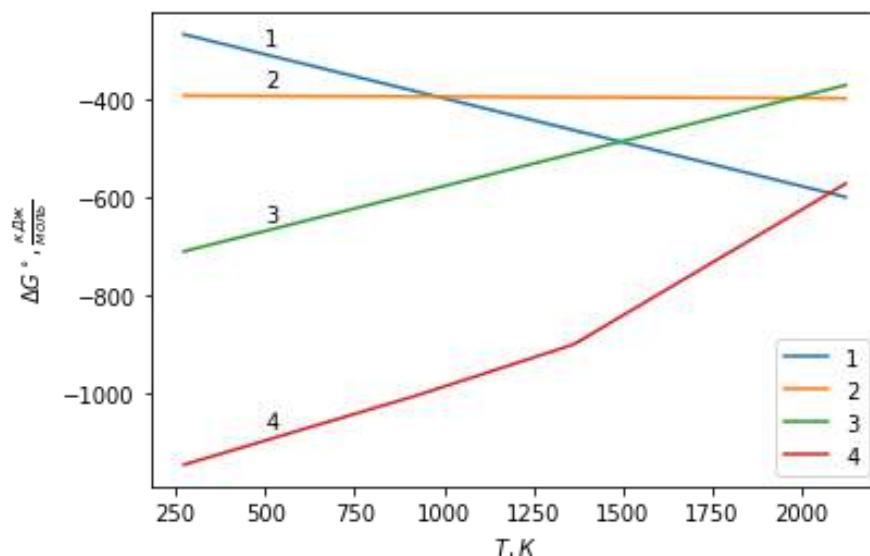
Физическая химия

Задача 1 (только для 9 класса)

Термодинамическая диаграмма

Диаграмма Эллингема — это удобный инструмент, который используется в металлургии для определения условий, необходимых для восстановления руд важных металлов. Она представляет собой график зависимости стандартной энергии Гиббса различных реакций, чаще всего окисления простого вещества кислородом, от температуры. Обычно энергии Гиббса рассчитываются на один моль O_2 .

Ниже приведена диаграмма Эллингема для окисления соответствующих простых веществ до CO_2 , CO , MgO и Cr_2O_3 .



1. Напишите уравнения реакций, которым соответствуют стандартные энергии Гиббса, представленные на диаграмме.
2. Каждому уравнению поставьте в соответствие номер на диаграмме.
3.
 - a. Сформулируйте критерий, позволяющий графически определить возможность восстановления оксида, образованного одним элементом, с помощью простого вещества, образованного другим элементом, в стандартных условиях.
 - b. Оцените температурный диапазон, в котором возможно получение хрома из его оксида при помощи углерода в стандартных условиях.

- с. Почему в диаграмме Эллингема энергии Гиббса приводятся на 1 моль кислорода? Объясните.

В таблицах ниже приведены некоторые числовые данные о прямых 1, 2 и 3.

Прямая	1	2	3
Коэффициент наклона, Дж/моль/К	-178.6	-2.9	
Пересечение с осью ординат, кДж/моль		-393.5	-760.4

Абсциссы точек пересечения прямых, К:

1-2	2-3	3-1
981.5		1493.8

4. Заполните пропуски в таблицах.
5. Вычислите энтальпию и энтропию реакции диспропорционирования СО на СО₂ и С. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 850°C. Как можно было предсказать знак десятичного логарифма константы, не проводя расчётов?

В отличие от других кривых, кривая 4 имеет две точки излома: (923 К, -1003.4 кДж/моль) и (1363 К, -899.4 кДж/моль).

6. С чем связано наличие точек излома на кривой 4 при их отсутствии на всех остальных кривых? Почему один из изломов практически незаметен на графике?

Дополнительная информация:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K$$

Задача 2 (для 9-11 классов)

Преращения иода

При нагревании многие вещества способны претерпевать как физические, так и химические трансформации. Примером тому служит нагревание твёрдого иода. Здесь и далее будем допускать, что изменение энтропии и изменение энтальпии в реакциях и фазовых переходах не зависит от температуры.

В вакуумированный сосуд объёмом 0.2 л внесли 2.54 г кристаллического иода и медленно нагрели до 1000 °С, регистрируя давление в сосуде. В низкотемпературной области были получены следующие данные:

$t / ^\circ\text{C}$	33	67	128	182
$P / \text{Па}$	100	1000	20000	100000

Известно, что при первых двух температурах в сосуде находился твёрдый иод, а при двух оставшихся – уже жидкий.

1. Рассчитайте энтальпии сублимации и испарения иода.

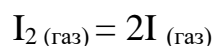
Подсказка: рассмотрите процесс $I_{2(\text{тв/ж})} = I_{2(\text{газ})}$ как реакцию с константой равновесия K .

2. Вычислите энтальпию плавления и температуру плавления иода.

При нагревании несколько выше 200 °С иод полностью испарился.

3. Оцените температуру, выше которой в сосуде не осталось жидкой фазы, с точностью ± 3 К.

При температурах выше 750 °С происходит частичная диссоциация иода:



При температуре 850 °С давление в сосуде составило 481 кПа.

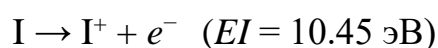
4. Какое давление установилось бы в сосуде при этой температуре в отсутствие диссоциации иода?

5. Вычислите константу равновесия реакции диссоциации иода при 850 °С.

Известно, что энергия связи в молекуле I_2 составляет 151 кДж/моль.

6. При какой температуре константа равновесия этой реакции увеличится вдвое?

Известны энергия ионизации атома иода:



и его энергия сродства к электрону:



Предположим, что возможен гипотетический ионный иод $I^+ I^-$. Если принять, что такое вещество будет иметь кристаллическую решётку типа ZnS, расстояние между ионами в которой будет равно длине связи I–I в молекуле

иода, то есть 272 пм, то энергия кристаллической решётки такого ионного иода будет равна 837 кДж/моль.

7. Вычислите энтальпию гипотетической реакции превращения твёрдого молекулярного иода в кристаллическую ионную форму. На основании полученной величины сделайте вывод о возможности существования ионного иода.

Справочная информация:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

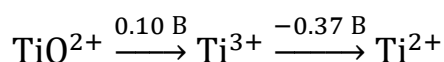
$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

$$1 \text{ эВ} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Задача 3 (9-11 классы)

Электрохимия растворов титана

Диаграммы Латимера не только предоставляют численные значения стандартных потенциалов перехода между формами элемента в различных степенях окисления, но и позволяют оценить устойчивость этих форм. В данной задаче вам предлагается описать окислительно-восстановительные свойства ионов титана в водном растворе.



1. Сформулируйте правило, позволяющее без расчётов определить устойчивость к диспропорционированию Ti^{3+} в стандартных условиях, и воспользуйтесь им. Обязательно обоснуйте ваше правило, исходя из знака энергии Гиббса реакции диспропорционирования.
2. Рассчитайте константу равновесия диспропорционирования Ti^{3+} при 298 К. Определите степень диспропорционирования Ti^{3+} в растворе TiCl_3 при постоянном $\text{pH} = 2$.
3. В ходе одного эксперимента с раствором ионов Ti^{3+} при $\text{pH} = 0$ было получено значение окислительно-восстановительного потенциала $E(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.15 \text{ В}$.
 - а. Выведите выражения для зависимости мольных долей Ti^{2+} , Ti^{3+} и TiO^{2+} от E .

- b. Схематически изобразите все три зависимости на одном графике.
 - c. Отметьте точки пересечения графиков, найдите их координаты.
 - d. Рассчитайте значения мольных долей всех форм титана при -0.15 В.
4. Для другого эксперимента был приготовлен раствор ($\text{pH} = 0$), содержащий TiOSO_4 и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ в равных концентрациях. Определите окислительно-восстановительный потенциал $E(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+})$ в полученном растворе. Для этого
- a. Запишите уравнение, отражающее постоянство суммы степеней окисления атомов титана.
 - b. Выразите концентрации форм титана через их общую концентрацию и мольную долю.
 - c. Решая полученное уравнение, рассчитайте значение потенциала.

Дополнительная информация:

$$F = 96485 \text{ Кл/моль}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{R}}}$$

Задача 4 (9-11 классы)

Как изучают реакции в конденсированной фазе?

Кинетический анализ

Реакции, протекающие в конденсированной (твёрдой и жидкой) фазе, заметно отличаются от реакций, протекающих в растворах или газовой фазе, с точки зрения описания их кинетики. Понятие концентрации в конденсированной фазе неприменимо, поэтому изучают зависимость конверсии от времени. Конверсия (α_t) – это доля исходного вещества, вступившего в реакцию к моменту времени t .

1. Для реакции, протекающей в растворе, выразите конверсию α_t через начальную (C_0) и текущую (C) концентрации.

2. Получите выражение, связывающее скорость изменения конверсии $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ (или $\left(\frac{\Delta\alpha}{\Delta t}\right)$) и скорость изменения концентрации $\left(\frac{dC}{dt}\right)$ (или $\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)$, соответственно).

В общем виде закон действующих масс для реакций, протекающих в конденсированной фазе, может быть описан следующим выражением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'(T) \cdot f(\alpha),$$

где $k'(T)$ – константа скорости реакции, зависящая от температуры (подчиняется уравнению Аррениуса); $f(\alpha)$ – модель реакции, т. е. функция, зависящая только от конверсии.

3. Получите выражение для модели реакции второго порядка, $f(\alpha)$, выраженной через конверсию, если закон действующих масс для реакции второго порядка при использовании концентраций имеет вид:

$$-\frac{dC}{dt} = k(T) \cdot C^2$$

Примечание: $k(T)$ и $k'(T)$ – разные, хотя и связанные между собой величины.

Наиболее распространенным методом для изучения кинетики реакций в конденсированной фазе является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), позволяющая изучать реакции в двух температурных режимах – изотермическом (при заданной постоянной температуре в течение определенного периода времени) и динамическом (в заданном температурном диапазоне при постоянной скорости нагрева; например, 5 К/мин)

При изучении кинетики новой реакции исследователь не может знать ее модели, однако, и без этого можно найти важную характеристику реакции – эффективную энергию активации E_{eff} . Так, для ряда реакций в динамическом режиме ДСК было получено уравнение Киссинджера:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\text{peak}}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{\text{eff}}R}{E_{\text{eff}}}\right) - \frac{E_{\text{eff}}}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{peak}}},$$

где β – скорость нагрева образца, [К/мин], T_{peak} – пиковая температура (температура, соответствующая максимальной скорости реакции при данной скорости нагрева).

4. Ниже приведена экспериментальная зависимость пиковой температуры от скорости нагрева для некоторой реакции. Найдите с помощью уравнения Киссинджера значения параметров E_{eff} и $\ln(A_{\text{eff}})$. Кратко объясните ход решения.

β , К/мин	T_{peak} , К
1	434.88
2	444.89
4	455.41
8	466.79

5. Оцените скорость нагрева, при которой пиковая температура $T_{\text{peak}} = 473.43$ К.

Метод Киссинджера применим только для простых реакций, энергия активации которых постоянна в течение всего времени реакции. Для сложных реакций, например, последовательных, эффективная энергия активации не постоянна и изменяется в зависимости от температуры и конверсии.

6. Приведите ещё три качественно различных типа сложных реакций.

Для описания кинетики сложных реакций используют изоконверсионный принцип, согласно которому при любой модели реакции $f(\alpha)$ скорость реакции при постоянном значении конверсии α зависит только от температуры. Анализируя данные о скоростях реакции и температурах для одинаковых значений конверсии на серии ДСК-кривых, полученных при разных скоростях нагрева, можно определить зависимость эффективной энергии активации от конверсии, не зная модели реакции.

Из закона действующих масс и изоконверсионного принципа следует уравнение:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha} = A_{\alpha} \cdot e^{-\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}} \cdot (f(\alpha))_{\alpha}.$$

где нижний индекс α обозначает, что данная величина измерена при постоянном α .

7. Для исключения модели реакции из расчетов и определения эффективной энергии активации необходимо провести линеаризацию данного уравнения. Какие координаты для этого надо использовать? Учтите, что в качестве экспериментальных данных у исследователя имеются только скорость реакции и температура при заданном α .

8. С помощью линеаризованного уравнения заполните пропуски в таблице, приведенной ниже. Учтите, что значения энергии активации, указанные в правом столбце, получаются только в результате усреднения по всем трем скоростям нагрева. Кратко объясните ход решения.

α	$\beta = 2 \text{ К/мин}$		$\beta = 4 \text{ К/мин}$		$\beta = 8 \text{ К/мин}$		E_a , кДж/моль
	T_a , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$, с ⁻¹	T_a , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$, с ⁻¹	T_a , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha$, с ⁻¹	
0.1	518.67	0.0003728	529.64	0.0005409	553.38	0.0012888	
0.3	528.29	0.0011459	542.81	0.0017224	564.54	0.0039560	85.60
0.5	532.97	0.0016641	548.85	0.0027020		0.0056584	83.92
0.7	537.00	0.0015042	553.64	0.0025804	574.71	0.0051099	83.29
0.9	543.67	0.0005531	561.59		582.72	0.0018739	82.46

Справочная информация:

Уравнение Аррениуса: $k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$.