

Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль ⁻¹
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная Фарадея, F	$96\,485$ Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2022-2023).

Официальный комплект заданий 11-класса.

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022-2023 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы. Используйте точные значения атомных масс, представленных в таблице.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Помните про существование значащих цифр.

В комплекте заданий дробная часть чисел в десятичной форме **отделяется точкой**.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.qazcho.kz. Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.qazolymp.kz.

Задача №1. Разогрев

1.1	Всего	Вес(%)
17	17	5

Образец сплава меди с серебром растворили в 64 мл раствора азотной кислоты с массовой долей кислоты 15% и плотностью 1.083 г мл^{-1} , в результате чего выделилось 784 мл газа с плотностью 1.339 г л^{-1} (н.у.). В полученный раствор опустили цинковую пластинку массой 10 г. После окончания всех химических реакций масса пластинки увеличилась на 1.955 г, тогда как масса раствора уменьшилась на 1.530 г и вдобавок к этому выделился такой же газ с плотностью 1.339 г л^{-1} (н.у.). Определите массовые доли металлов в исходном сплаве.

Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего	Вес (%)
8	4	2	4	3	2	5	3	31	8

При взаимодействии твердого вещества **A** с крепким раствором соли **B** при продувании воздуха образуется **B**, содержащее 25.18% азота, 5.44% водорода, 21.57% кислорода, 15.93% хлора. **B** служит удобным источником для получения некоторых комплексов при взаимодействии с кислотами: так, например, при взаимодействии с соляной кислотой он образует один из двух возможных изомеров состава **Г**. Координационное число центрального атома в **B** и **Г** одинаково, а число лигандов во внутренней сфере отличается на 1. Соль **B** состоит из 4 элементов и при нагревании разлагается без твердого остатка на газовую смесь, плотность которой по воздуху составляет 0.828. При пропускании газовой смеси в баритовую воду выпадает белый осадок, растворимый в кислотах.

1. Определите **A**, **B**, **B** и **Г**, запишите уравнения реакций синтеза **B** и **Г**, если известно, что при взаимодействии раствора 0.100 г **A** в воде с нитратом серебра выпадает 172.8 мг белого осадка, растворимого в растворе NH_3 .
2. Запишите уравнения реакций **B** и **Г** с нитратом серебра. Учтите, что комплексные частицы, содержащиеся в них, кинетически инертны к реакциям обмена лигандов.
3. Изобразите структурную формулу катиона соли **Г**, указав геометрию. Учтите, что необходимо изобразить только тот изомер, который получается данным способом!

Комплексное соединение **Д** использовалось в некоторых работах для моделирования связывания металла, содержащегося в соединении **Д**, с некоторыми биомолекулами. **Д** является кристаллогидратом нейтрального комплекса (то есть комплексная частица в **Д** незаряжена). Он содержит тот же металл и в той же степени окисления, что и **B** и **Г**, и те же монодентатные лиганды, что и **B**, причем в таком же количестве. Кроме того, **Д** содержит бидентатный лиганд, являющийся частично депротонированной полифосфорной кислотой из ряда $\text{H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

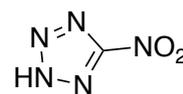


Рис. 1: 5-нитротетразол

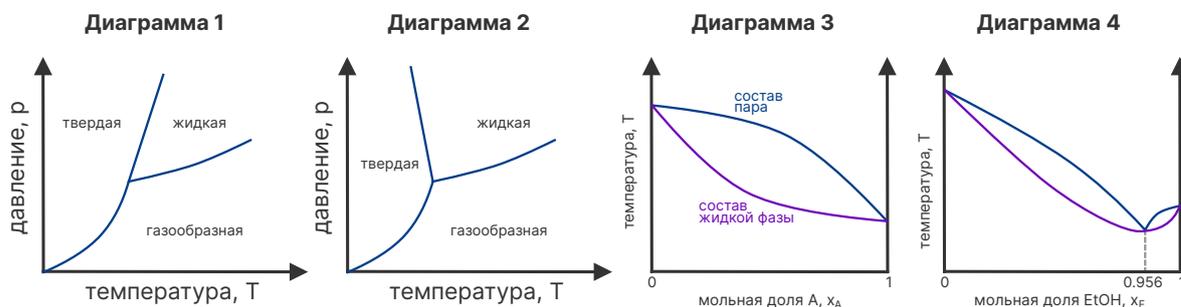
4. Определите формулу **Д**, если он образует кристаллическую решетку, объём элементарной ячейки равен 624.71 \AA^3 , $\rho(\text{Д}) = 2.123 \text{ г см}^{-3}$, а каждая ячейка содержит 2 формульные единицы **Д**.
5. Известно, что бидентатный лиганд в **Д** координируется таким образом, что не образуется циклов из 7 атомов и более. Изобразите структурную формулу комплекса **Д** (гидратную воду опустите).
6. Какой тип изомерии возможен для **Д**? Кратко объясните.

Использование соединения **Г** в качестве исходного для синтеза комплексов показало эффективность и в случае довольно сложных лигандов. При обработке **Г** 60% хлорной кислотой в растворе образовался комплексный катион **Е**, содержащий 2 молекулы воды. При добавлении затем натриевой соли 5-нитротетразола (его нейтральная форма изображена на рисунке) образовался комплекс **Ж**, в котором массовая доля азота составляет 43.14%.

7. Определите формулы катиона **Е**, вещества **Ж**.
8. Интересно, что в данной реакции получен более термодинамически стабильный изомер **Ж**, в котором меньше стерическое напряжение. Изобразите структуру **Ж**, указав геометрию.

Задача №3. Блиц физхимика

3.1	3.2	3.3	Всего	Вес(%)
4	2	4	10	5



- Выше предоставлены две фазовые диаграммы. Одна из них является типичной и характеризует подавляющее большинство веществ. Другая соответствует воде. Определите какая диаграмма (1 или 2) соответствует воде, а какая большинству веществ. *Подсказка:* наклон кри-вых на фазовых диаграммах определяется уравнением Клапейрона: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
- Диаграмма 3 демонстрирует фазовый переход жидкость-пар для смеси двух веществ А и В. Процесс кипения жидкой смеси определенного состава $x_A^{(1)}$ происходит при фиксированной температуре с образованием пара с составом $x_A^{(2)}$. Какое из веществ (А или В) обладает более высокой температурой кипения? При фиксированной температуре, какая фаза (жидкая или газообразная) содержит больше вещества В?
- Диаграмма 4 демонстрирует фазовый переход жидкость-пар для смеси этанол и вода. При какой температуре кипит этанол: больше 100°C или меньшее? Возможно ли получить 100% этанол путем дистилляции жидкости, содержащей 80% этанола?

Задача №4. Намешали

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	Вес (%)
2	3	1	2	1	3	4	4	20	9

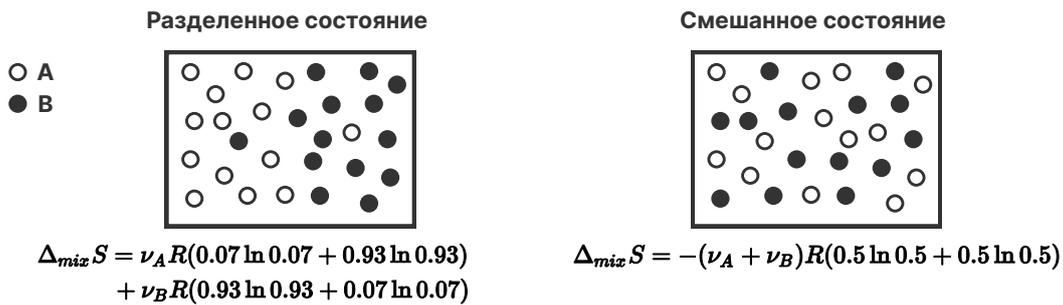
В этой задаче мы будем изучать термодинамические эффекты смешения двух жидкостей. Если смешать ν_A моль А с ν_B моль В, изменение энтропии составит (где $n = \nu_A + \nu_B$, а χ_A, χ_B - мольные доли А и В):

$$\Delta_{mix}S = -nR (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (1)$$

- Посчитайте изменение энтропии в результате смешения 1 моль этанола с 3 моль воды. На сколько будет отличаться изменение энтропии если вместо этанола взять метанол, а вместо воды взять дихлорметан?
- В каких пропорциях надо смешивать А и В, чтобы максимизировать изменение энтропии?

Для идеальных растворов изменение энтальпии при смешении равно нулю ($\Delta_{mix}H = 0$), что справедливо не только при полном отсутствии взаимодействий между молекулами, но и при условии, что арифметическое среднее энергий взаимодействия А-А (молекулы А с другой молекулой А) и В-В равно энергии взаимодействия А-В. Такое условие соблюдается если смешиваются очень похожие молекулы:

- Посчитайте изменение энергии Гиббса для смешения 1 моль толуола с 3 моль бензола при 298 К.



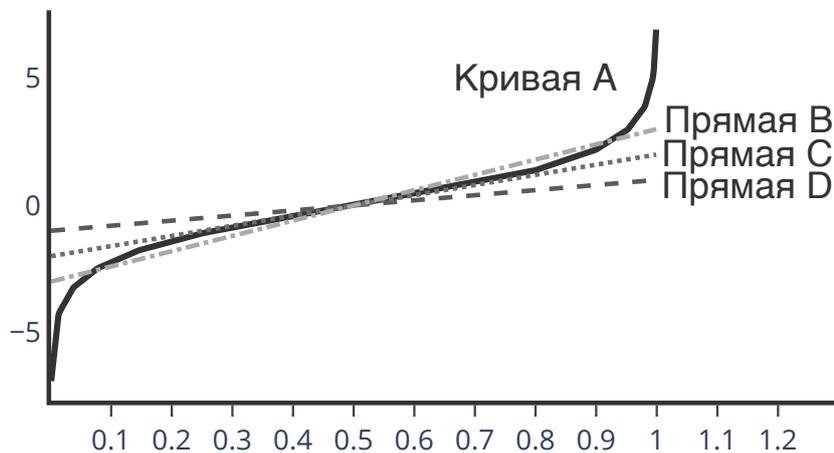
4. Уравнение (1) позволяет объяснить почему происходит диффузия. Процесс диффузии можно смоделировать как переход из разделенного состояния (см. рис. выше) в смешанное. Покажите, что процесс для конфигураций на рис. выше (т.е. используя предоставленные выражения для $\Delta_{mix}S$) является спонтанным.

Для неидеальных растворов изменение энтальпии определяется как $\Delta_{mix}H = n\xi RT\chi_A\chi_B$, где ξ (кси) - безразмерный параметр, отражающий энергию взаимодействия А-В относительно энергии взаимодействий А-А и В-В.

5. Если А-В взаимодействия более предпочтительны по энергии, чем А-А и В-В взаимодействия, какой будет знак у ξ ?
6. Покажите, что для $\Delta_{mix}G$, рассчитанного с учетом $\Delta H \neq 0$, критические точки определяются уравнением (2), а затем покажите, что $\chi_A^* = 0.5$ является решением уравнения (2).

$$\ln \frac{\chi_A^*}{1 - \chi_A^*} = -\xi (1 - 2\chi_A^*) \quad (2)$$

Уравнение (2) является т.н. трансцендентным уравнением - у него нет аналитических способов решения. Для поиска нетривиальных корней ($\chi_A^* \neq 0.5$) воспользуемся графическим способом: отдельно построим график левой части уравнения (2) и отдельно правой части для разных значений ξ .



7. На рисунке выше (по оси абсцисс отложена мольная доля А, χ_A) представлены графики функций $y = \ln \chi_A/(1 - \chi_A)$, $y = -(1 - 2\chi_A)$, $y = -2(1 - 2\chi_A)$ и $y = -3(1 - 2\chi_A)$. Какая функция соответствует кривой А? А прямым В-Д? Какие корни есть у уравнения (2) при $\xi = 3$? На листах ответов нарисуйте графики функций $y = -\xi(1 - 2\chi_A)$ при $\xi = 4, 5, 6$.

Для понимания физического смысла корней уравнения (2) стоит заметить, что энергия Гиббса минимизируется при $\chi_A = 0.5$ если это единственный корень и при $\chi_A \neq 0.5$ если у уравнения есть другие корни. Иными словами, в неидеальных растворах минимум по энергии может наблюдаться в более упорядоченном состоянии! Такие системы встречаются и в быту (капли масла/жира в воде) и на рубеже научного прогресса: развитие инструментов конфокальной микроскопии к концу 2000х позволило однозначно подтвердить существование т.н. безмембранных органелл -

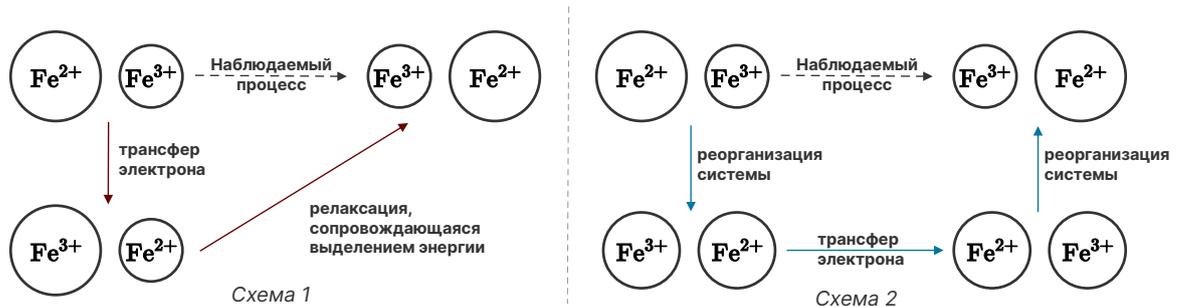
участков живых клеток, в которых происходит разделение фаз жидкость-жидкость. К безмембранным органеллам, например, относятся ядрышко, Р-тела и Р-гранулы, которые играют важную роль в трансляции и транскрипции.

8. Величина ξRT показывает насколько А-В взаимодействия более энергетически предпочтительны взаимодействиям А-А и В-В. Посчитайте минимальное значение этой величины при котором происходит разделение фаз жидкость-жидкость в организме человека (температуру примите равной 37°C) и сравните это значение с энергией водородной связи (5 ккал моль⁻¹). Какой вывод вы можете сделать?

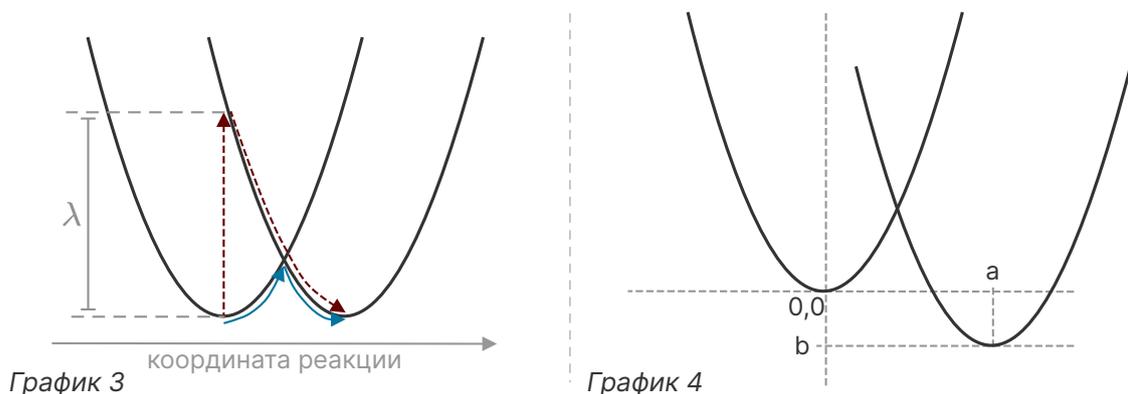
Задача №5. Геометрия Нобелевской премии

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Всего	Вес(%)
1	2	3	3	6	15	9

В этой задаче мы посмотрим, как применение обычной параболической функции $y = x^2$ может привести к Нобелевской премии по химии. Предположим у нас происходит реакция трансфера электрона между двумя центрами - например, железа (II) и железа (III). Как можно смоделировать этот процесс? Первый, интуитивный вариант, показан на *Схеме 1*. По принципу Франка-Кондона процесс трансфера электрона происходит быстрее, чем релаксация атомов (такой процесс называется вертикальным трансфером). В результате получается промежуточное состояние, в котором ион Fe^{3+} имеет слишком большой радиус, а ион Fe^{2+} слишком маленький. Релаксация к равновесным ионным радиусам сопровождается высвобождением энергии (т.н. энергия реорганизации, λ). Но откуда берется эта энергия?



Чтобы не нарушать закон сохранения энергии, процесс моделируется в три стадии (*Схема 2*): реорганизация системы с поглощением энергии, трансфер электрона, релаксация с выделением энергии.



Изучим энергетику процесса. Энергию системы можно смоделировать параболической функцией. Гипотетический трансфер электрона по *схеме 1* показан пунктирными стрелками на *графике 3* (вертикальное направление соответствует свободной энергии). Обычными стрелками показан трансфер электрона по *схеме 2*. На *графике 4* показан процесс для общего случая, когда $\Delta G^\circ \neq 0$ - в таком случае донор и акцептор могут быть ионами в разном химическом окружении, разными элементами или вообще разными молекулами. В общем случае энергия реорганизации определяется не только изменением ионных радиусов элементов, которые непосредственно участвуют в трансфере электрона, но и учитывает реорганизацию ближайших лигандов или молекул растворителя, сольватирующих систему.

1. Введем декартову систему координат так, что ее начало проходит через параболу, соответствующую стартовому состоянию (График 4). Таким образом, уравнение первой параболы $y = x^2$. Запишите уравнение второй параболы в форме $y = f(x)$ (уравнение может зависеть от параметров a, b).
2. Найдите точку пересечения двух парабол (ваш ответ будет зависеть от параметров a, b).
3. Выразите параметры a и b через λ и ΔG° . Затем выразите ΔG^\ddagger (энергию активации) через λ и ΔG° .

Полученное вами выражение для ΔG^\ddagger является основой теории Маркуса, разработанной Рудольфом Маркусом в 1956 году. Если варьировать ΔG° при фиксированной λ можно получить три параболы: А, В и С (схема 5). При сравнительно небольших (но отрицательных) $\Delta G^\circ > -\lambda$ (парабола А), $\Delta G^\ddagger > 0$. Однако, по мере становления ΔG° более отрицательной, когда $\Delta G^\circ = -\lambda$ (парабола В) энергия активации становится равной нулю. Иными словами, чем более отрицательна ΔG° , тем быстрее протекает процесс трансфера электрона. Такое предсказание модели соответствовало практическим наблюдениям.

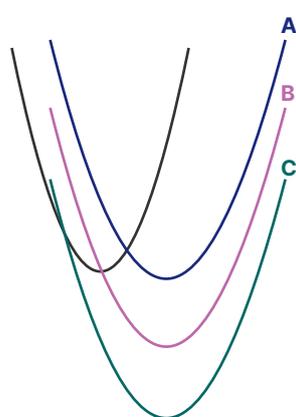


Схема 5

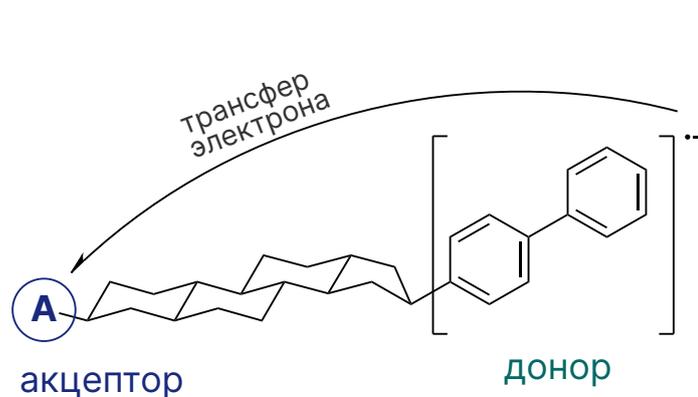
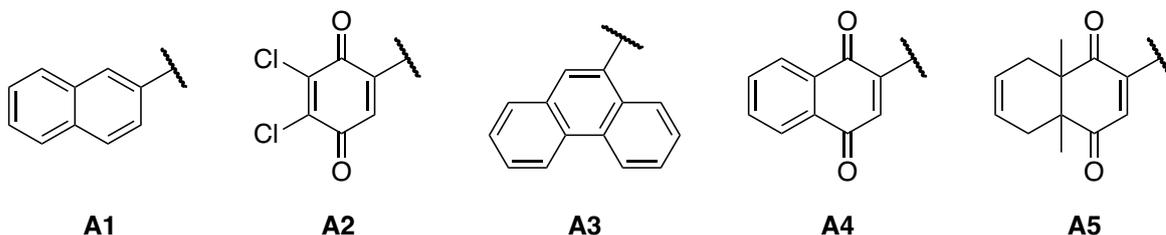


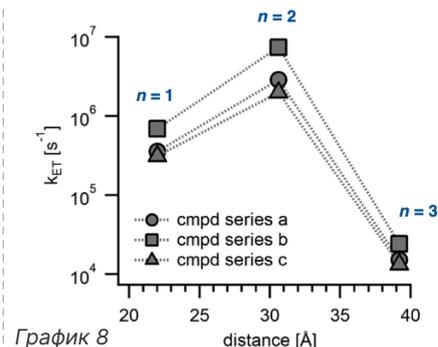
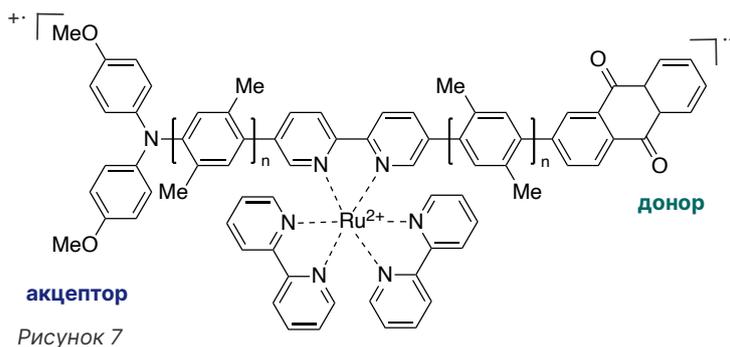
Схема 6

Однако, у теории Маркуса был изъян - если уменьшать ΔG° еще дальше, энергия активации снова станет положительной (парабола С), а значит скорость реакции трансфера электронов должна замедлиться. На тот момент не было известно ни одной системы, для которой уменьшение ΔG° приводило бы к замедлению реакции. Прошло почти 30 лет, прежде чем профессор Чикагского университета Герхард Клосс вместе с Джоном Миллером из Аргоннской национальной лаборатории подтвердили предсказания теории Маркуса обнаружив т.н. *Marcus inverted region*. В 1992 году Нобелевскую премию по химии вручили Рудольфу Маркусу.



4. Клосс и Миллер использовали систему, показанную на Схеме 6, варьируя молекулы, выступающие в роли акцептора. Расположите акцепторы А1-А5 в ряд по уменьшению (от менее отрицательной к более отрицательной) ΔG° .

В 2016 году вышла статья группы Оливера Венгера из Базельского университета (Швейцария), в которой изучалось влияние расстояния между донором и акцептором на скорость трансфера электрона в растворах. Ими были синтезированы три похожие молекулы ($n = 1, 2, 3$), отличающиеся только значением n (см. рис. 7).



5. Оказалось, что для этих процессов ΔG° практически не зависит от длины цепочки и является отрицательной величиной. Тем не менее, скорость процесса трансфера электрона k_{ET} значительно варьируется (График 8). Как можно объяснить зависимость k_{ET} от n наблюдаемую на Графике 8?

Задача №6. Кинетические модели

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Вес(%)
1	1	1	5	10	18	11

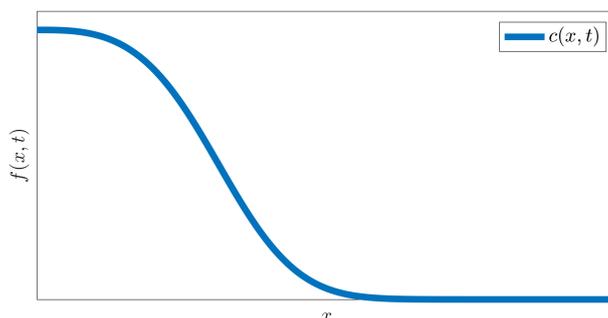
Проблема многих юных химиков заключается в суждении, что кинетические уравнения реакций описывают лишь процессы, где одни вещества превращаются в другие. Однако химические реакции это лишь частный случай применения систем из дифференциальных уравнений, которые способны аналитически описывать любую динамическую систему. В этой задаче Вам предлагается рассмотреть как широкоизвестные уравнения из химической кинетики эффективно используются для описания клеточного транспорта.

Наипростейший транспорт в любом организме – диффузия, и как любое природное явление оно описывается уравнением, известным как первый закон Фика (ради простоты выражение упрощено до одномерного случая).

$$\phi(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Здесь, $\phi(x, t)$ - поток диффузии (diffusion flux), чей знак соответствует направлению диффузии относительно координаты x , D - численный коэффициент диффузии, а $C(x, t)$ - концентрация вещества в определенной координате x в определенный момент времени t . Знак $\partial/\partial x$ означает взятие производной $C(x, t)$ от x , принимая переменную t за константу.

1. О чем говорит отрицательный знак у градиента концентрации по координате x в выражении потока диффузии $\phi(x, t)$ в первом законе Фика?
2. Если известно, что некоторое вещество распределено равномерно в одномерном сосуде (концентрация вещества при всех координатах x одинакова), то какой вывод можно сделать о значении потока диффузии $\phi(x, t)$ для данной системы?
3. Ниже приведен профиль концентрации $C(x, t)$ для некоторой системы. Изобразите схематично соответствующий профиль потока диффузии $\phi(x, t)$. Изобразить можете поверх приведенного ниже графика. Отношение численных значений функции не имеет значение - необходимо лишь верно установить вид функции $\phi(x, t)$.



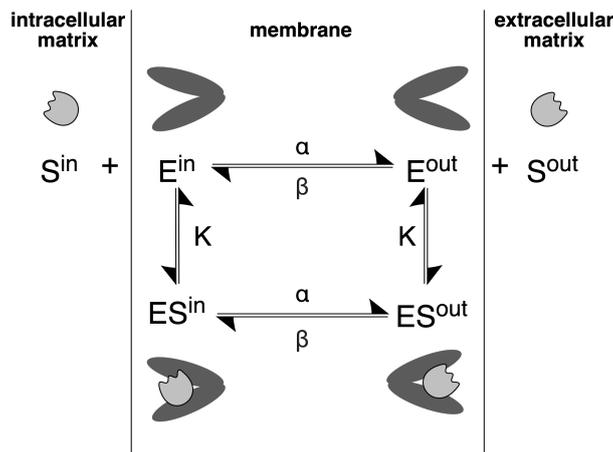
Некоторые системы настолько малы, что для них применимо квазистационарное приближение (steady state approximation), что подразумевает, что поток диффузии $\phi(x, t)$ принимается как постоянная величина. Примером такой системы может служить клеточная мембрана. Для простоты расчетов мы с Вами продолжим считать, что существуем в одномерном мире, и поэтому и клетка, и внеклеточная среда, и мембрана принимаются тоже одномерными.

Предположим, что Вам известна ширина клеточной мембраны, d , значение коэффициента диффузии внутри мембраны, D , концентрация диффузируемого вещества внутри клетки, C^{in} , и концентрация диффузируемого вещества снаружи клетки, C^{out} . Также, Вам известна оценка коэффициента распределения k , который являясь простейшей формой константы равновесия показывает как соотносятся концентрации диффузируемого вещества снаружи мембраны и около границ внутри самой мембраны:

$$k = \frac{C(x=0, t)}{C^{in}} = \frac{C(x=d, t)}{C^{out}}$$

4. Выведите выражение для оценки значения потока диффузии $\phi(x, t)$ внутри мембраны.

Однако не все вещества способны проникать внутрь клеток посредством простейшей диффузии из-за своей полярности и/или размеров. Поэтому, мы рассмотрим немного более сложную модель пассивного транспорта - с помощью транспортных белков, внедренных в мембрану (carrier-mediated transport). Ниже представлена простейшая модель такого механизма.



Здесь α и β соответствуют константам скорости изменения конфигурации транспортного белка, в то время как K - константа равновесия между ассоциированным белком с транспортируемой молекулой и диссоциированным состоянием.

При этом соблюдаются следующие равновесия:

- Уравнение материального баланса может быть выражено следующим образом:

$$C_E^{total} = [ES^{in}] + [ES^{out}] + [E^{in}] + [E^{out}] \quad (3)$$

- Потоки диффузии, которые в данном случае можно представить как скорости соответствующих реакций, выражены следующим образом:

$$\phi_{ES} = \phi_S = \alpha[ES^{in}] - \beta[ES^{out}] \quad (4)$$

$$\phi_E = \alpha[E^{in}] - \beta[E^{out}] \quad (5)$$

- Сумма потоков белков равна нулю, так как белок постоянно находится внутри мембраны:

$$\phi_{ES} + \phi_E = 0 \quad (6)$$

- Константа K при том, что концентрации транспортируемого вещества значительны и снаружи, и внутри клетки и равны C_S^{out} и C_S^{in} , соответственно:

$$\frac{C_S^{out}[E^{out}]}{[ES^{out}]} = \frac{C_S^{in}[E^{in}]}{[ES^{in}]} = K \quad (7)$$

5. Используя вышеприведенную информацию, выведите выражение для потока транспортируемого вещества ϕ_S . Подсказка: представьте, что Вы ищете скорость (ϕ_S) гипотетической реакции $S^{in} + E^{in} \rightarrow S^{out} + E^{out}$ с учетом приведенного выше механизма. Дополнительно определите выражение для предельного (максимального) потока диффузии $\phi_{S,max}$.

Задача №7. Титруй железо пока ...

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11	Всего	Вес (%)
4	26	2	3	3	3	3	15	15	4	6	84	12

Начался декабрь, а значит пришла пора второкурсникам университета сдавать зачёт по аналитической химии, в котором они должны установить качественный и количественный состав образца, который им выдаст преподаватель. Доцент выдал второкурснику Васе бюкс с порошком тёмно-серого цвета и металлическим блеском.

Часть 1. Качественный анализ

«Сталь», – подумал Вася и потянулся за концентрированной соляной кислотой. Навеска образца растворилась в соляной кислоте не вся [1]. Вася отделил черный осадок 1 от надосадочной жидкости (1). К части надосадочной жидкости (1) Вася прикапывал концентрированную азотную кислоту [2], а затем раствор роданида аммония, в результате чего раствор окрасился в ярко-красный цвет [3]. «Точно сталь!» – подтвердил своё предположение Вася и вписал первый подтвержденный элемент **X** в описание образца. К другой части надосадочной жидкости (1) Вася прикапал по каплям концентрированную азотную кислоту, а затем по каплям раствор сульфида натрия. Образовавшийся осадок 2 не имел темной окраски и весь растворился при нагревании [4]. «Это значительно упрощает анализ!» – воскликнул Вася и радостно продолжил работу. К полученному раствору Вася присыпал несколько кристалликов нашатыря и начал прикапывать концентрированный водный раствор аммиака до pH 10-11 [5]. Вася отделил гелеобразный осадок 3 от надосадочной жидкости (2) и прикапал к осадку 3 концентрированный раствор едкого натра [6], а затем по каплям концентрированную перекись водорода [7]. Полученный раствор (3) отделили от остатка 4 и разделили (3) на две части. К первой в присутствии нашатыря прикапали раствор ализарина и при этом видимых изменений в пробирке не наблюдалось. Ко второй части раствора прикапали серную кислоту, перекись водорода и несколько капель диэтилового эфира. На радость Васи, эфирный слой окрасился в сине-фиолетовый цвет [8]. «Наконец-то», – подумал Вася и вписал ещё один элемент **G** в описание образца стали. Остаток 4 полностью растворился в смеси концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода, а при добавлении шпателя висмутата натрия и последующем нагревании раствор слегка окрасился в малиновый цвет [9]. «Возможно есть следовые количества **A**», – заключил Вася и вписал ещё один элемент в описание стали.

Надосадочная жидкость (2) была разделена на три части. К первой Вася прикапал этанольный раствор диметилглиоксима, в результате чего раствор окрасился в ярко-малиновый цвет [10]. «Прекрасно!» – подумал Вася, вписывая ещё один элемент **B** в описание образца. Ко второй части надосадочной жидкости (2) Вася добавил полшпателя роданида аммония и несколько капель изоамилового спирта, однако же вопреки ожиданиям органический слой не окрасился в синий цвет. «Значит **K** тут нет!». К последней части надосадочной жидкости (2) Вася добавил разбавленную серную кислоту до кислой реакции и 2 капли разбавленной перекиси водорода в результате чего проявилась оранжевая окраска раствора [11]. «Всё ясно», – подумал Вася и вписал ещё один элемент **Z** к **A**, **B**, **G** и **X**.

К промытому водой черному осадку 1 Вася добавил по каплям концентрированную азотную кислоту, затем концентрированную перекись водорода и 2 мл воды и прокипятил полученную смесь 10 минут. В результате кипячения остаток потерял свою чёрную окраску, а на дне фарфоровой чашки была видна светло-жёлтая муть [12]. К полученному осадку 5 Вася добавил несколько гранул цинка и соляную кислоту. При нагревании цвет осадка сменился со светло-жёлтого на ярко-синий [13]. «Только этого мне не хватало», – с горечью вписал Вася элемент **Y** в описание

своего образца. Завершив качественный анализ, Вася получил у преподавателя подтверждение, что выданный образец действительно содержит **X** (около 85%), **Y** (около 10%), **Z** (около 2%) и по $\approx 0.2\%$ **A** и **B**. «Можете приступать к количественному анализу **X** и **Y** в вашей стали», – сказал преподаватель и тут у Васи началась паника.

Часть 2. Количественный анализ.

Проблема заключалась в том, что Вася не понимал, как он может использовать классический дихроматометрический метод в определении **X**, поскольку он подразумевает восстановление **X** до степени окисления +2, пригодной для титрования дихроматом калия, а в присутствии **G** и **Z** сделать это селективно будет невозможно. Поэтому Вася отправился изучать старые книжки в библиотеке и таблицы окислительно-восстановительных потенциалов, с которыми вы можете ознакомиться ниже, в результате чего он пришёл к выводу, что определение **X** в подобных сплавах лучше вести методом титрования заместителя, когда **X** находится в окисленной форме и переводит реагент **C** в окисленную форму, которая титруется стандартизированным раствором. При этом другие элементы не окисляют **C**, а значит определение **X** можно вести селективно. **Y** – лучше определять гравиметрически, потому что продукт дегидратации **5** – отличная гравиметрическая форма для **Y**.

Навеску 0.6998 г стали Вася растворил в стакане вместимостью 400 мл в 30 мл конц. HCl при кипячении до прекращения выделения водорода. Затем по каплям вводил 20 мл конц. H₂SO₄ и упаривал до пастообразного состояния. Остаток обрабатывал 20 мл воды, перемешивал, затем вводил по каплям 20 мл конц. H₂SO₄ при перемешивании, а после добавлял по каплям 20 мл 30% перекиси водорода. Содержимое стакана упаривал до пастообразного состояния и фильтровал. Осадок промывал несколько раз небольшими порциями воды так, чтобы общий объем фильтрата не превышал 200 мл. Фильтрат переносил в колбу на 200 мл, доводил до метки, тщательно перемешивал. Фильтр озолял в тигле массой 17.4111 г в пламени горелки до постоянной массы (17.4893 г). По итогам этого этапа количественного анализа Вася рассчитал содержание **Y** в стали. Аликвотную часть 10.00 мл полученного фильтрата Вася перенёс пипеткой в коническую колбу для титрования вместимостью 200 мл, добавил 2 мл 1 моль л⁻¹ соляной кислоты, 25 мл 5% раствора **C**, выдерживал колбу в темноте 3 мин и титровал 0.0453 моль л⁻¹ раствором **D** до бледно-жёлтой окраски раствора. Затем добавил 6 капель раствора индикатора **E** и продолжал медленно титровать до полного исчезновения синей окраски раствора. Средний объем раствора **D**, пошедшего на титрование каждой из 3 аликвот составил 11.52 мл. По итогам этой части количественного анализа Вася рассчитал содержание **X** в выданном ему сплаве. А по итогам всей работы над зачётной задачей получил заслуженную «5» от преподавателя.

Стандартные электродные потенциалы E° (В):

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.951
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.328	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4030	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.630
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.9
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.913	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}$	-1.98
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.521	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.175
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0.991
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185	$\text{W}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W}$	0.1
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5415	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0.029
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7618
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.200	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.553
$\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.152	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.099	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.45

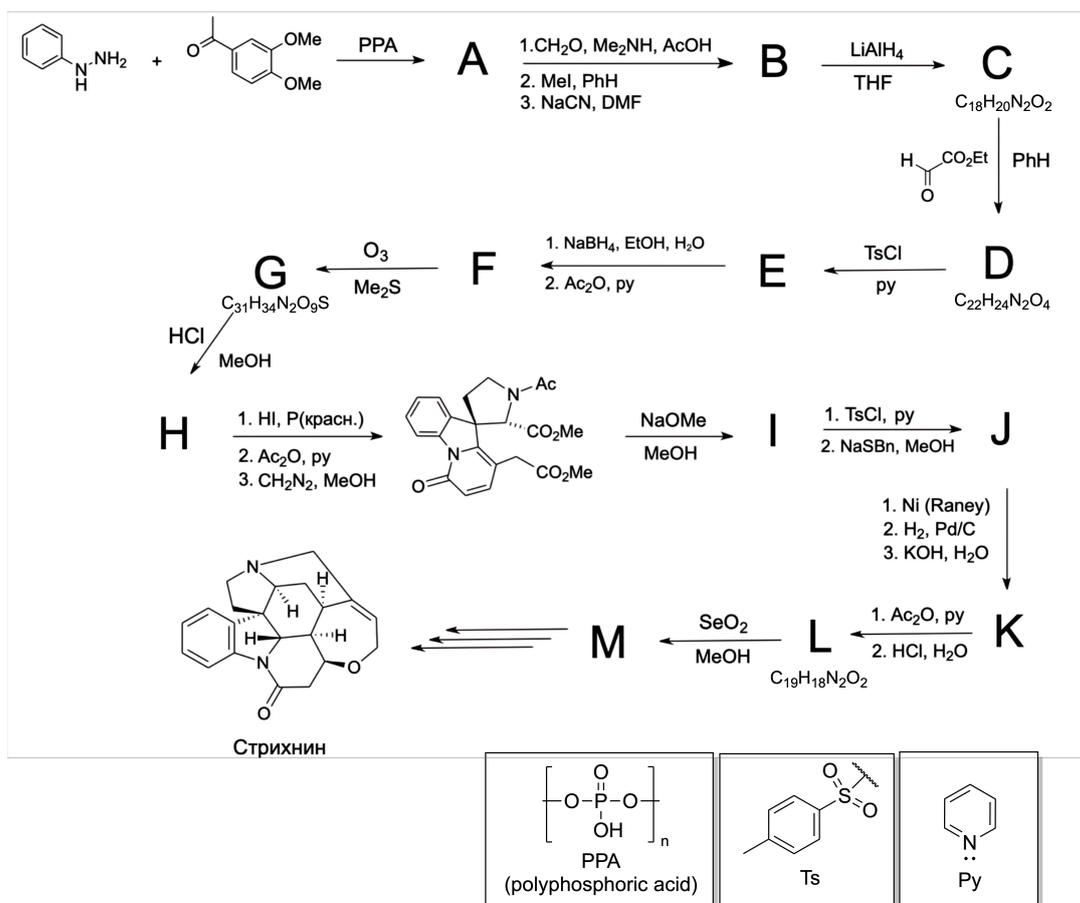
1. Установите **элементный** состав надосадочных жидкостей (1) – (2) и осадков 1 – 5. Кислород, азот, водород, хлор и другие элементы, не имеющие отношение к **X**, **Y**, **Z**, **G**, **A** и **B**, в надосадочных жидкостях учитывать не нужно! Внимание! Без достаточного объяснения

- при помощи реакций (в пункте 2) и словесных пояснений (если необходимо) по каждому из элементов, даже правильные ответы не будут засчитываться.
2. Напишите схемы реакций (в сокращенной ионной форме), происходящих в отмеченные моменты [1] – [13]
 3. Какой элемент Вася пытался определить при помощи ализарина?
 4. Установите элементы **X**, **Y**, **Z**, **G**, **A** и **B**. Внимание! Без достаточной мотивировки при помощи реакций (в пункте 2) и словесных объяснений (если необходимо) по каждому из элементов, даже правильные ответы не будут засчитываться.
 5. На наличие какого элемента (элементов) могло бы указывать нерастворение до конца остатка 4? Ответ поясните.
 6. Объясните почему так радовался Вася тому факту, что осадок 2 был светлого цвета и растворился в азотной кислоте?
 7. Что за элемент **K**, который Вася пытался найти при помощи роданида аммония в надосадочной жидкости (2) и почему он не мог сделать этого раньше?
 8. При помощи справочных материалов по RedOx системам и схем реакций объясните, почему нельзя проводить окислительно-восстановительное титрование **X**(+2) дихроматом калия в рамках задачи поставленной перед Васей?
 9. При помощи справочных материалов по RedOx системам и уравнений реакций, объясните какой метод титрования заместителя для определения **X** в сплаве выбрал Вася? Почему растворение навески решено было провести в смеси соляной и серной кислот, а не в царской водке?
 10. Рассчитайте массовую долю **Y** в сплаве.
 11. Напишите схемы реакций (в сокращенной ионной форме), происходящие в ходе титрования заместителя для определения **X** в сплаве. Определите неизвестные вещества **C**, **D** и **E**. Рассчитайте массовую долю **X** в сплаве.

Задача №8. Что убило Александра Македонского?

8.1	8.2	8.3	8.4	Всего	Вес(%)
13	1	2	6	22	11

Стрихнин - чрезвычайно токсичный индоловый алкалоид, который представляет особый интерес синтетическим химикам за счет своего сложного строения с гептациклической структурой и шестью смежными хиральными атомами углерода. Предполагается, что Александр Македонский мог быть отравлен стрихнином. Впервые полный синтез этого природного алкалоида был успешно произведен Робертом Вудвардом в 1954 году и состоял из последовательного синтеза циклов. Рассмотрим синтез первых шести циклов по Вудварду (схема синтеза представлена на следующей странице).

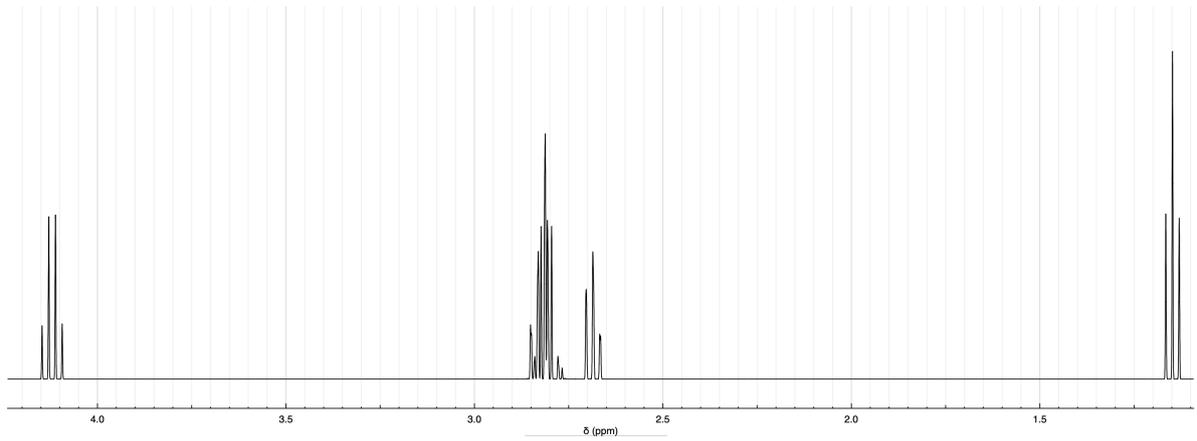


Примечания:

- Первая реакция - синтез индола по Фишеру;
- Образование циклов происходит на этапах образования **A**, **E**, **I**, **M**;
- В ИК спектре соединения **L** наблюдается узкий интенсивный пик при 1725 см^{-1} .

1. Расшифруйте структуры **A-M**.

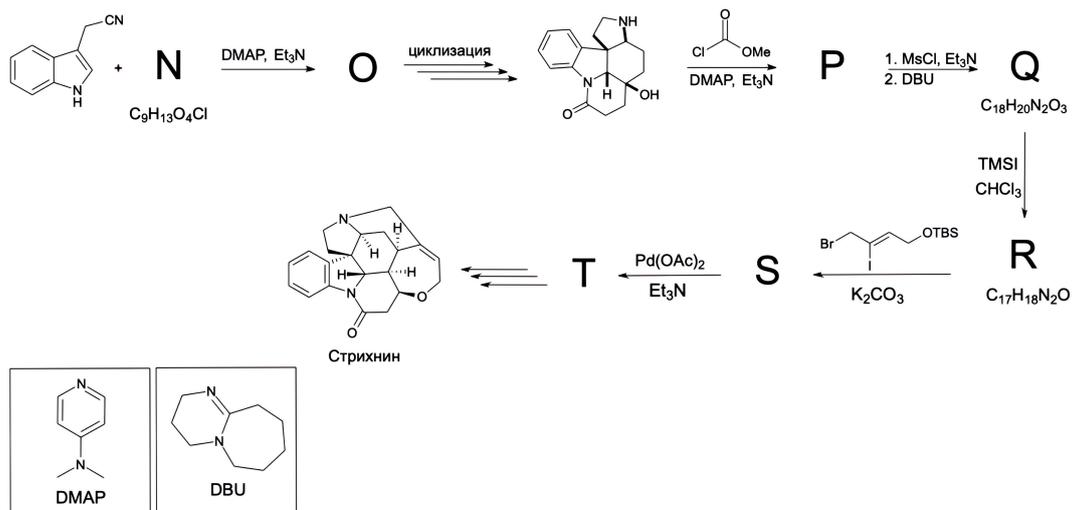
Полный синтез стрихнина Вудвардом состоит из 29 последовательных стадий, часть которых мы рассмотрели в схеме выше. Однако, с 1954 года химики начали предлагать другие более короткие пути синтеза этой молекулы. Таким образом, один из современных подходов продемонстрировал Ганс Райсег в 2010 году, предложив путь синтеза стрихнина длиной в 9 стадий. Прекурсорами для этого синтеза были взяты 3-индолацетофенон и соединение **N** с молекулярной формулой $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$. ^1H ЯМР соединения **N** представлен ниже:



^1H ЯМР: δ 1.15 (3H, t, $J = 7.1$ Гц), 2.63-2.89 (8H, 2.69 (t, $J = 7.5$ Гц), 2.79 (t, $J = 7.5$ Гц), 2.82 (t, $J = 7.5$ Гц), 2.83 (t, $J = 7.5$ Гц)), 4.12 (2H, q, $J = 7.1$ Гц).

- Приведите две причины по которым ученые стремятся укоротить полный синтез того или иного вещества.
- Расшифруйте соединение **N**. Запишите ваши рассуждения.

Синтез стрихнина по Райсегу представлен ниже:



- Расшифруйте структуры **O-T**.