

Неорганическая химия

Задача 1

Первые порции советского плутония в 6 и 17 мкг (микрограммов) были выделены Б. В. Курчатовым и Г. Н. Яковлевым в начале 1947 г из образцов урана, облучённого в реакторе Ф-1. Сердечник из металлического урана, покрытый заваренной оболочкой из алюминия, облучался нейтронами в реакторе Ф-1. Использовались блоки диаметром 32 и 35 мм и длиной 100 мм. Первых было в 9 раз меньше, чем вторых. Содержания плутония в облучённом уране составляло по оценкам 100 г на 1 т урана.

На каждую тонну облучённого урана надо было израсходовать 11,6 т 65 %-ной азотной кислоты, 2,75 т едкого натра, 11,0 т ацетата натрия, 0,46 т 40 %-ной фтористоводородной кислоты, 56 т чистой воды, 20 т водяного пара и 2000 т воды для охлаждения.

Алюминиевую оболочку растворяли в растворе щёлочи. Для предотвращения выделения водорода при растворении алюминия в раствор щёлочи добавляли нитрат натрия. Сердечники облучённого урана растворяли в концентрированной азотной кислоте. Уран и плутоний осаждали из полученного раствора при добавлении ацетата натрия в форме триацетатоуранилата натрия. Из полученного соединения после восстановления до Pu(IV) проводили осаждение фторид-ионами целевого продукта.

1. Запишите ядерную реакцию образования плутония из урана в реакторе.
2. Рассчитайте массу алюминиевой оболочки для 1 т урана, считая толщину оболочки 1 мм, плотность алюминия – 2698 кг/м^3 , а плотность урана 18950 кг/м^3 .
3. Рассчитайте минимальное количество (массу) гидроксида натрия, необходимое для растворения алюминиевой оболочки.
4. Запишите уравнение растворения алюминия в щёлочи в присутствии нитрата натрия.
5. Рассчитайте массу нитрата натрия, позволяющего растворить алюминий без газовыделения.
6. Определите массу раствора азотной кислоты, необходимую для растворения 1 т урана, если продуктом является нитрат уранила: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.
7. Рассчитайте массу ацетата натрия (CH_3COONa), необходимую для осаждения урана в форме триацетатоуранилата натрия.
8. Запишите уравнения реакций для плутония (рассматривая металлическое состояние как стартовое) в процессе его выделения до тетрафторида.

Задача 2

«Та страна, которая первой поймёт важность
... металлов, будет на передовых рубежах»

Н. М. Синицын

Одним из выдающихся учёных, стоявших у истоков Казанской школы химиков, является Карл Карлович Клаус. Основные научные труды профессора Клауса посвящены систематическому исследованию семейства шести благородных металлов. Металлы этого семейства встречаются в природе в основном в самородном состоянии. Методы их разделения и аффинажа (выделения в чистом виде) весьма трудоёмки и включают множество химических превращений и технологических стадий. Несмотря на сложность процесса аффинажа этих металлов и их высокую стоимость, они имеют чрезвычайно важное значение: помимо их широкого использования в ювелирном деле, создания золотовалютного фонда стран и изготовления химически инертной посуды, эти металлы незаменимы в качестве катализаторов многих химических процессов.

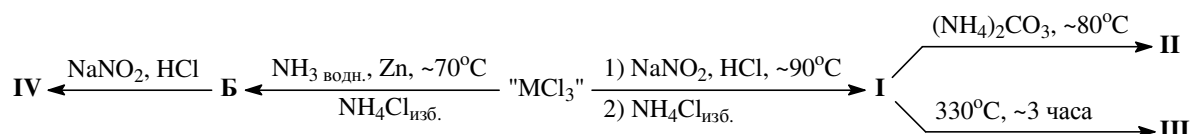
В 1844 г при исследовании бедных остатков переработки Уральской руды Карлу Карловичу удалось выделить небольшое количество нового элемента (металла **М**) – одного из шести металлов упомянутого семейства. Для определения атомной массы нового элемента Клаус использовал соль **А**. Согласно современным данным содержание элементов в соли **А** составляет (в % по массе): металла **М** – 27,06, калия – 20,93, хлора – 47,46, водорода – 0,27, остальное – кислород).

1. Приведите название семейства элементов, о которых идёт речь.
2. Считается, что все металлы этого семейства обладают низкой химической активностью, однако это не совсем так. Например, один из этих металлов в мелкораздробленном состоянии постепенно окисляется кислородом воздуха уже при комнатной температуре с образованием оксида, имеющего сильный неприятный запах; другой – легко растворяется в концентрированной азотной кислоте; третий – не растворяется в азотной кислоте, но растворяется в царской водке. Напишите уравнения реакций с участием перечисленных металлов.
3. Приведите уравнения двух различных промышленно важных реакций, в которых используются в качестве катализаторов металлы этого семейства.
4. Какой новый элемент (металл **М**) открыл Карл Карлович и откуда происходит название этого элемента? (Ответ на этот вопрос можно также найти при внимательном прочтении ссылки Интернет-адреса www.rusolimp.ru (на этом портале можно найти также много другой полезной информации о Всероссийской олимпиаде)).

5. При восстановлении навесок соли **A** массой 0,975 г и 1,030 г в атмосфере водорода Клаусом было получено 0,275 г и 0,290 г чистого металла **A** соответственно. На основании данных Клауса рассчитайте среднюю атомную массу нового элемента и вычислите относительную погрешность в её определении (по сравнению с современным значением).

Как и для большинства переходных элементов, химия металла **M** представлена разнообразием его комплексных соединений, причём самой яркой его особенностью является способность к образованию нитрозокомплексов, содержащих чрезвычайно устойчивую группировку $(MNO)^{3+}$. Примерами этого класса веществ являются соединения **I** – **IV**, которые могут быть получены из торгового препарата, называемого «трихлорид **M**».

При взаимодействии солянокислого раствора «трихлорида **M**» с нитритом натрия при нагревании на кипящей водяной бане образуется раствор вишнёвого цвета, из которого добавлением избытка хлорида аммония осаждается соединение **I**. При нагревании раствора **I** с избытком карбоната аммония при $\sim 80^\circ\text{C}$ с близким к количественному выходом ($\sim 95\%$) получается жёлто-оранжевое соединение **II**. Нагревание твёрдого **I** в течение ~ 3 ч при 330°C приводит к образованию плохо растворимого в воде соединения **III**. Соединение **IV** (в виде моногидрата) образуется при постепенном добавлении нитрита натрия к солянокислому раствору вещества **B**. Комплексное соединение **B** получают взаимодействием раствора «трихлорида **M**» с водным раствором аммиака в присутствии цинковой пыли и хлорида аммония.



Дополнительно известно:

- соединения **I** – **IV** содержат в своём составе 5 элементов;
- во внешней сфере соединений **B** и **II** содержатся только хлорид-ионы;
- данные по содержанию некоторых элементов приведены ниже.

Соединение	Содержание элементов, % по массе			
	M	N	H	Cl
B	36,87	30,65	6,62	25,86
I	29,35	12,20	2,34	51,47
II	35,20	24,39	4,56	24,70
III	37,23	15,48	2,23	39,17
IV	29,67	24,67	5,03	31,23

6. Запишите формулы веществ **I – IV**, **A** и **B**, выделив в квадратных скобках внутреннюю сферу в этих комплексных соединениях. Напишите уравнения реакций, приведённых на схеме (при записи уравнений реакций считать, что «трихлорид **M**» – MCl_3).
7. Изобразите структурные формулы соединений **II** и **III**, если известно, что в спектре ЯМР ^{14}N раствора **II** присутствует два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 4, а соединение **III** представляет собой осевой изомер. Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей будет наблюдаться в спектре ЯМР ^{14}N раствора **IV**?

Задача 3

Казань – колыбель магнитных методов исследования вещества. Явление электронного парамагнитного резонанса, открытое в 1940-е годы доцентом КГУ Е. К. Завойским (будущим академиком РАН), придало мощнейший импульс исследованиям частиц и материалов, содержащих неспаренные электроны.

Из публикаций в современной прессе.

Нитрозодисульфат калия, впервые полученный французским химиком Эдмондом Фреми ещё в 1845 году, – редкий пример стабильного неорганического нитроксильного свободного радикала. Эта соль является универсальным одноэлектронным окислителем и до сих пор часто используется, например, для получения пара-хинонов из фенолов с выходами, близкими к количественному.

Методика синтеза соли Фреми (соединение **A**) включает следующие стадии.

а) К раствору 8,67 г NaNO_2 в 25 мл воды добавляют 50 г льда и при наружном охлаждении смесью льда и соли, сильно размешивая, прибавляют раствор 23,76 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ в 25 мл воды. Потом добавляют 5 мл $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{лед})}$ и, продолжая охлаждение 3–5 мин, проверяют наличие небольшого избытка NaNO_2 (проба раствора должна давать посинение от капли раствора крахмала с иодидом калия). Если избытка нет, то добавляют ещё немного твёрдого NaNO_2 , избегая, однако, его большого избытка. На этом этапе должен получиться светло-коричневый раствор, содержащий соединение **B**.

1. Приведите названия и структурные формулы соединений, используемых на первой стадии синтеза (NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, CH_3COOH). Напишите уравнение реакции, приводящей к появлению синего окрашивания в пробе раствора при добавлении к ней капли раствора крахмала с иодидом калия.

б) Поддерживая в полученном растворе температуру 0 °С, к нему добавляют при перемешивании 7 мл 10 М раствора аммиака и затем, порциями по 5 мл, раствор 6,5 г перманга-

ната калия в 200 мл воды. При этом необходимо всё время поддерживать pH примерно 10, иначе произойдёт спонтанное разложение с выделением газов. Во время окисления раствор сначала становится тёмно-зелёным (из-за присутствия в нём соединения В), потом из него выделяется коричневый осадок (соединение Г). Оставляют раствор при комнатной температуре в течение 1 ч, затем отфильтровывают осадок на воронке Бюхнера и отбрасывают. На этом этапе получается сине-фиолетовый раствор, содержащий соединение Д.

2. Определите вещества В и Г, являющиеся побочными продуктами синтеза. Отметим, что, как В, так и Г (в зависимости от соотношения реагентов) могут образовываться в реакциях щелочного раствора перманганата калия как с NaNO_2 , так и с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ по отдельности. Напишите уравнения этих реакций (всего 4).

в) Для выделения конечного продукта к сине-фиолетовому раствору добавляют 100 мл насыщенного при 30 °С раствора KCl и охлаждают смесь до 0 °С. Через непродолжительное время выделяется жёлтая кашеобразная масса кристаллов. Её отфильтровывают на охлаждённом заранее стеклянном фильтре и промывают небольшим количеством аммиачной воды. При 60 % выходе получается 20,1 г соли Фреми. Её свойства: малоустойчивое соединение жёлтого цвета, при растворении в воде образующее легко разлагающийся сине-фиолетовый раствор. В твёрдом состоянии соль всё же более устойчива, что объясняется её димерным строением.

3. Установите состав соединений А, Б, Д. В Вашем распоряжении имеются данные по содержанию N, O, H в этих соединениях (масс. %): А – 5,22 % N, 41,74 % O, 0,00 % H, Б – 5,91 % N, 47,23 % O, 0,422 % H, Д – 5,93 % N, 47,43 % O, 0,00 % H.

4. Напишите уравнения реакций, происходящих при строгом соблюдении методики и представленных следующими схемами: а) $\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}^+ (\text{CH}_3\text{COOH}) \rightarrow \text{Б}$; б) $\text{Б} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Г} \downarrow + \text{Д}$; в) $\text{Д} + \text{KCl} \rightarrow \text{А}$.

5. Изобразите структурные формулы анионов А и Б в водном растворе и строение анионов А в твёрдой фазе (установлено, что димер содержит четырёхчленный цикл).

6. Как в растворе, так и при нагревании в твёрдом состоянии, соль Фреми разлагается с образованием газообразных продуктов. Однако в одном случае плотность образующихся газов по водороду равна 23,5, а в другом – всего 14. Определите образующиеся газы, установите их соответствие агрегатному состоянию соли и напишите уравнения этих реакций.

7. Будут ли водные растворы соединений А и Б давать синее окрашивание с раствором смеси крахмала и иодида калия? Отрицательный ответ аргументируйте, положительный проиллюстрируйте уравнением реакции.

Задача 4

Мы выбираем, нас выбирают.
Как это часто не совпадает.
Из к/ф «Большая перемена.»

В таблице приведены формулы различных соединений серы:

K_2SO_3	$KHSO_4$	K_2SO_5	$K_2S_2O_3$
$K_2S_2O_4$	$K_2S_2O_5$	$K_2S_2O_6$	$K_2S_2O_7$
$K_2S_4O_6$		$K_2S_2O_8$	

1. Из приведённых соединений выберите те, которые (в форме 0,1 М растворов) образуют осадки с 0,1 М раствором $Ba(NO_3)_2$:

- а) сразу же в момент сливания растворов,
- б) образуют осадки через заметный промежуток времени после сливания растворов.

Приведите уравнения происходящих реакций. Поясните кратко Ваш выбор.

2. Из приведённых в таблице соединений выберите те, для которых рН водного раствора (0,1 М) значительно отличается от нейтрального значения для случаев:

- а) отличия проявляются сразу в момент растворения,
- б) отличия проявляются только через заметный промежуток времени.

Напишите уравнения реакций, сделайте оценку значений рН для 0,1 М растворов.

3. Из представленного списка выберите соединения, содержащие связь Э – Э:

- а) связь S – S,
- б) связь O – O.

4. Из приведённых в таблице соединений выберите соединения, которые могут быть:

- а) восстановителями (в реакции с подкисленным раствором перманганата калия)
- б) окислителем (в реакции с подкисленным раствором иодида калия).

Задача 5

Маше...



В кроссворде зашифрованы фамилии восьми Лауреатов Нобелевской премии по химии. Ниже представлены описания заслуг, за которые им была присуждена Нобелевская премия. Определите фамилии учёных и ответьте на дополнительные вопросы.

По горизонтали:

3. Присуждена премия как факт признания особого значения его теории электролитической диссоциации для развития химии.

Дополнительные вопросы:

а) Напишите уравнение электролитической диссоциации фосфорноватистой кислоты, хлорита натрия.

б) Насыщенные растворы, каких из перечисленных соединений будут хорошо проводить электрический ток: сульфат бария, перхлорат натрия?

6. За синтез аммиака из составляющих его элементов. (Когда он получал премию из рук короля Швеции, зал встал и начал свистеть.)

Дополнительные вопросы:

а) Напишите уравнение реакции, за которую этот великий учёный получил Нобелевскую премию.

б) Предложите альтернативный способ синтеза аммиака из атмосферного азота, используя только неорганические реагенты.

в) Как получить водород, необходимый для синтеза аммиака из элементов (учтите, что синтез крупнотоннажный, а реагенты должны быть легкодоступны)?

- г) За какие работы зал мог освидетельствовать этого талантливого учёного (подсказка: премия была присуждена в 1919 г.)?

7. За заслуги по введению и развитию методов высокого давления в химии, что представляет собой эпохальное событие в области химической технологии.

Процесс, названный в честь учёных из пунктов 6 и 7, потребляет 1 % вырабатываемой в мире энергии и благодаря ему можно прокормить треть населения Земли.

Дополнительные вопросы:

- а) Учёные, загаданные в пунктах 6 и 7, вели свои нобелевские работы в Германии. Почему для Германии были так важны работы по фиксированию атмосферного азота в начале прошлого века?
- б) Для чего сейчас фиксируют атмосферный азот?
- в) Этот учёный рассчитывал правильные условия взрыва угольных шахт. Для какой цели в Германии в начале прошлого века взрывали угольные шахты?

8. Знак признания проделанной им работы по катализу, а также за исследования основных принципов управления химическим равновесием и скоростью реакции.

Широко известен закон разбавления, установленный данным учёным. Термин «моль» был предложен им в 1900 г.

Дополнительные вопросы:

- а) Определите, как изменится степень диссоциации 0,1 М уксусной кислоты, если её разбавить в два раза ($K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$).
- б) Этот учёный внёс большой вклад в развитие теорий идеального газа и идеального раствора. Как Вам кажется, какое главное отличие идеального газа от идеального раствора?

По вертикали:

1. В знак признания открытия им в атмосфере различных инертных газов и определения их места в периодической системе.

Дополнительные вопросы:

- а) Напишите реакцию взаимодействия фторида ксенона (II) с броматом калия в щелочной среде.
- б) Плотность газовой смеси состоящей из оксида азота (I), диоксида углерода и криптона равна 1,55 г/л ($p = 55$ кПа, $t = 0$ °C). Определите массовую долю криптона в смеси.

2. За проведённые им исследования в области распада элементов в химии радиоактивных веществ.

За добрый нрав студенты прозвали его «Крокодилом». Однажды над его лабораторией даже появился барельеф крокодила, автором которого был Пётр Капица.

Дополнительные вопросы:

- а) Радиоактивный ряд урана начинается с ^{238}U и заканчивается ^{206}Pb . Определите, сколько α - и β -распадов включает этот ряд.
 - б) Определите возраст планеты Земля, если предположить, что в момент образования планеты вероятность образования изотопов ^{238}U и ^{235}U равны. Природный уран состоит из смеси трёх изотопов: ^{238}U — 99,2739 % ($\tau_{1/2} = 4,468 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U — 0,7024 % ($\tau_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$ лет) и ^{234}U — 0,0057 % ($\tau_{1/2} = 2,455 \cdot 10^5$ лет).
- 4.** За исследования в области механизма химических реакций.
Единственный русский лауреат Нобелевской премии по химии.
- 5.** За работы по термодинамике необратимых процессов, особенно за теорию диссипативных структур.
Великий бельгийский учёный с необыкновенно русской фамилией.

Органическая химия

Задача 1

Азотистая кислота – малоустойчивое соединение, однако её можно генерировать *in situ* (в реакционной колбе) добавлением сильной кислоты к нитриту натрия или другого щелочного металла. Неустойчивость азотистой кислоты во многом связана с тем, что в условиях её генерации она может протонироваться далее с образованием катиона H_2NO_2^+ , который реагирует с нуклеофильными частицами как источник катиона NO^+ . С другой стороны, именно эта способность является основой использования азотистой кислоты.

В трёх колбах находились водно-метанольные растворы триметиламина (колба **A**), диметиламина (колба **B**) и метиламина (колба **C**). В каждую добавили раствор нитрита натрия и соляную кислоту. Протекание реакции в одной колбе было видно невооружённым глазом, однако при исследовании её содержимого после окончания реакции никаких продуктов найти не удалось. Анализ содержимого другой колбы после проведения эксперимента показал наличие соединения **D**, содержащего, по данным элементного анализа, 37,8 % азота. В третьей колбе никаких следов протекания реакции поначалу обнаружено не было. Однако когда анализ повторили через несколько дней, в ней, наряду с исходным субстратом, было найдено некоторое количество соединения **D**, а также новое соединение **E**.

1. Объясните полученные результаты. Напишите уравнения реакций, протекавших в каждой колбе.

Не все первичные амины ведут себя одинаково в реакциях с азотистой кислотой. Например, при обработке нитритом натрия и соляной кислотой этилового эфира глицина образуется соединение **F**, содержащее 42,1 % C.

2. Напишите структурную формулу **F**.

Если нитритом натрия и соляной кислотой обработать водно-метанольный раствор анилина, то первичным продуктом реакции является соединение **G**, которое относительно устойчиво при температуре примерно 0–5 °C. При повышении температуры или при долгом стоянии оно постепенно разлагается. При этом среди продуктов реакции можно будет найти новые соединения **H**, **I** и **J**, а также вещество **E**, образующееся в небольшом количестве, эквимолярном количеству соединения **J**. Известно, что **H** умеренно растворим в этих условиях, причём его растворимость существенно увеличивается при добавлении щёлочи. Напротив, **I** и **J** нерастворимы в водно-метанольном растворе при любых значениях pH. Содержание углерода в **I** и **J** различается на 14,5 %.

3. Напишите структурные формулы соединений **G**, **H**, **I** и **J**.

Существует два способа «хранения» соединения **G**. Первый заключается в быстром добавлении к раствору **G**, полученному при 0–5 °С, избытка раствора NaOH. Образующееся при этом ионное соединение **K** может храниться долгое время без разложения. Подкисление раствора **K** позволяет вновь получить раствор **G**. Второй способ заключается в добавлении к раствору **G** анилина. При этом температура тоже должна быть 0–5 °С. При этом выделяется неионное соединение **L**, которое можно хранить в твёрдом виде, а в нужный момент растворить в соляной кислоте, что также приведёт к генерации **G**. Нужно отметить, что если анилин добавить к раствору **G** при комнатной температуре, то вместо **L** образуется смесь двух других соединений **M** и **N** со значительным преобладанием первого. Эти соединения не могут служить источником **G** ни при каких условиях.

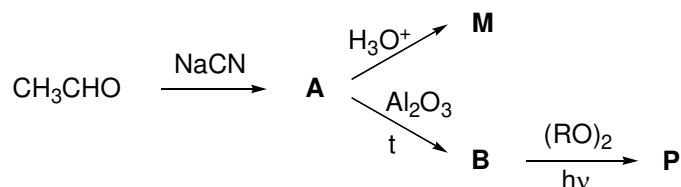
4. Напишите структурные формулы соединений **K–N**.

Поведение *N*-метиланилина в реакции с азотистой кислотой также немного отличается от поведения алифатических диалкиламинов: при комнатной температуре и при нагревании реакционная смесь содержит разные вещества.

5. Напишите структурную формулу продукта реакции, проводимой при нагревании, если известно, что спектр ПМР этого соединения содержит следующие сигналы ($\square$): 3.11 (синглет, 3H), 6.53 (дублет, 2H), 7.92 (дублет, 2H), 8.05 (широкий синглет, 1H). Укажите на этой структуре, какие сигналы соответствуют каким протонам

Задача 2

Соединения, содержащие связь C=O, чрезвычайно важны как в крупнотоннажной химической промышленности, так и в тонком органическом синтезе, а также играют огромную роль в химии живого. Это обусловлено высокой реакционной способностью карбонильных соединений по отношению к различным нуклеофильным реагентам. Так, при взаимодействии альдегидов и многих кетонов с цианидом натрия или калия образуются так называемые циангидрины. Например, из уксусного альдегида с помощью этой реакции можно получить широкоиспользуемый полимер **P** и молочную кислоту **M**:



1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B** и **M**. Укажите мономерное звено полимера **P**.

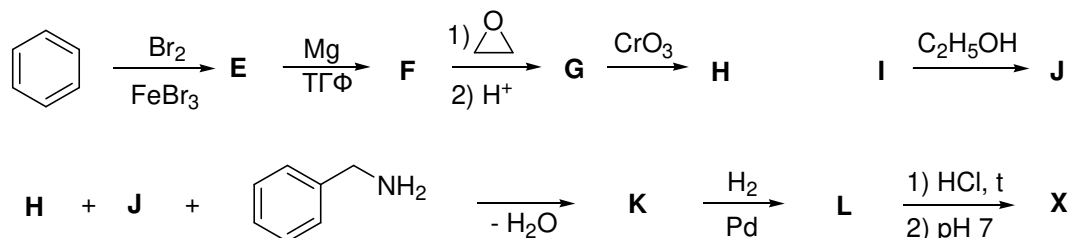
Однако некоторые альдегиды при действии цианид-иона не образуют циангидрины. Так, при нагревании бензальдегида с NaCN образуется соединение **C**, содержащее 79,2 % углерода, 5,7 % водорода и 15,1 % кислорода по массе.

2. Напишите структурную формулу **C**, учитывая, что при действии на **C** периодата натрия образуется только исходный бензальдегид, а при обработке 1 г **C** гидридом натрия выделяется 96,6 мл водорода.

В 1850 г. Штрекер хотел получить молочную кислоту, проведя вышеупомянутую реакцию уксусного альдегида с цианид-ионом, используя в качестве источника последнего HCN и водный аммиак. Однако после гидролиза первичного продукта он, к своему удивлению, получил не молочную кислоту, а соединение **D** ($\omega_{\text{C}} = 40,45\%$), хорошо растворимое в воде и играющее важную роль в жизнедеятельности человека.

3. Напишите структурные формулы частиц, в виде которых соединение **D** присутствует в водных растворах при pH 0, pH 7 и pH 12.

Соединение **X**, ингибирующее протеолитические ферменты желудочного сока (пепсин), получают с использованием реакции, во многом напоминающей реакцию Штрекера. Схема синтеза **X** дана ниже. Нужно отметить, что **I** – бесцветная жидкость, бинарное соединение широкоизвестного элемента **Y** с галогеном, причём содержание галогена равно 77,4 %. Элемент **Y** был открыт Х. Брандом в 1669 г. при прокаливании сухого остатка человеческой мочи. Массовая доля **Y** в соединениях **J**, **K** и **X** равна 22,46, 8,93 и 15,42 % соответственно.



4. Напишите структурные формулы соединений **E–L** и **X**.

Соединение **X** содержит связь C–Y, нехарактерную для живых организмов, хотя содержание **Y** в организме человека и других высших животных достаточно велико.

5. Приведите какое-либо соединение, содержащее **Y**, присутствующее в организме человека.

Задача 3

Чем бы дитя ни тешилось, лишь бы не плакало.

Жили-были однажды муж с женой – молодые химики, и был у них сынишка Иванушка. Уехала однажды мама в командировку и оставила молодого папу на хозяйстве. Квартиру убери, поешь приготовь, в магазин сходи, да ещё студентам контрольную приготовить надо. Плачет брошенный Иванушка, надрывается. И тут осенило химика: соски-пустышки сыну не хватает! А из чего пустышки делают? Или из латекса натурального каучука, или из каучука синтетического.

1. Приведите структурную формулу мономерного звена натурального каучука.
2. Напишите схемы реакций, протекающих при вулканизации ди-*трет*-бутилпероксидом синтетического бутадиенстирольного каучука.
3. Приведите структуру мономерного звена силиконового каучука, если его брутто-формула $(C_2H_6O_3Si)_n$.

Изготовили Иванушке пустышку по спецзаказу, а он всё равно плачет. Осмотрел его папаша – ба, а пелёнки-то мокрые! Раз постирал, два постирал – надоело! Надо бы подгузник сынишке сделать. А из чего?

4. Для изготовления впитывающих материалов раньше использовались доступные природные материалы, такие как хлопок или высушенный мох. Из какого полимера построены эти материалы? К какому классу органических веществ он относится?
5. Существенно более удобны и эффективны синтетические впитывающие материалы на основе гидрофильных полимеров. Чаще всего в производстве подгузников используется полиакриловая кислота. Как зависит количество жидкости, которую способны поглотить такие подгузники, от pH?

Способность материала впитывать жидкость характеризуется максимальным коэффициентом набухания (г жидкости на г сухого полимера). Типичный коэффициент набухания полиакрилатного материала равен 15 в нейтральной области pH.

6. Считая, что ленивый отец меняет памперс 4 раза в сутки, ребёнок ежедневно получает 3 кг пищи, средняя влажность которой 80 %, а с потом и выдыхаемым воздухом выделяется 10 % воды, рассчитайте, какова минимальная масса сорбирующего материала должна содержаться в подгузнике. Чему равняется влажность и масса сорбента в максимально набухом состоянии?

И подгузник у Иванушки сухой, и соска во рту любимая, а всё равно пустышку выплёвывает, плачет. Решил папа, что игрушек сынишке не хватает. Стал думать, как беде помочь. Изготовил сынишке цветные пластиковые кубики и весело прыгающий мячик. Для изго-

товления газонаполненных изделий заготовку из эластомера, содержащего вещество, разлагающееся с образованием газа, нагревают в подходящей форме. При этом под давлением высвобождающихся газов размягчённый полимер приобретает необходимую форму. Например, мячик для Иванушки (диаметр 15 см) заполнен газовой смесью, образовавшейся при разложении смеси двух неорганических солей (22,0 вес. % азота). Твёрдых продуктов при разложении не образовалось, а газовая смесь (давление – 2 атмосферы при 25 °С) содержала углекислый газ и ещё 2 вещества.

7. Какие соли были использованы для генерации газа? В каком молярном соотношении соли находились в смеси? Какова масса смеси солей, необходимых для производства мячика? Рассчитайте плотность газовой смеси при температуре 25 °С.

В отличие от пластиковых игрушек, в случае которых краситель добавляется в массу полимера при термообработке, полиэтиленовые пакеты прокрашиваются с поверхности. При этом материал пакета предварительно обрабатывается концентрированной серной или азотной кислотами либо их смесью.

8. Изобразите схемы протекающих при этом реакций. Кратко поясните, зачем проводят такую обработку и почему прокрашивание массы полимера используется редко.

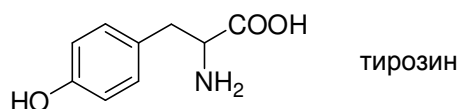
Вернулась мама из командировки, посмотрела на успехи семьи, сынишку по голове потрепала и говорит: «Быть Иванушке химиком-полимерщиком, не иначе!»

Химия и жизнь

Задача 1

Гормоны щитовидной железы.

В щитовидной железе образуются три гормона: тироксин (T_4) и трийодтиронин (T_3) – производные ароматической аминокислоты тирозина (Tyr), а также кальцитонин, полипептидный гормон, состоящий из 32 аминокислотных остатков.



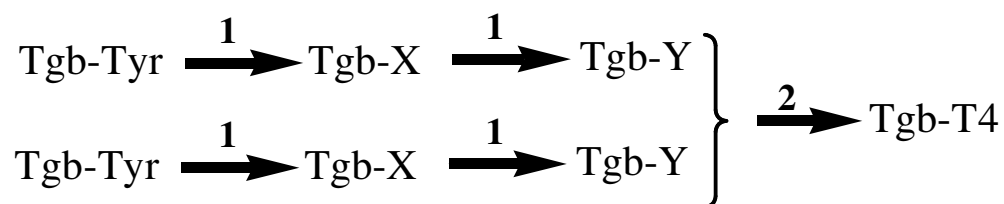
Образование T_4 и T_3 происходит путём модификации остатков тирозина, входящих в состав тиреоглобулина (Tgb) – гликопротеина с молекулярной массой 660 кДа (1 Да = 1 а. е. м.).

1. Рассчитайте массовую долю остатков тирозина в неиодированном Tgb, если в состав данного гликопротеина входит 115 таких аминокислотных остатков.

Единственным источником иода для щитовидной железы может быть иодид-ион, который ею аккумулируется для последующего синтеза гормонов. Иодированию остатков тирозина предшествует образование в фолликулярных клетках щитовидной железы иодидных ионов I^- с участием фермента пероксидазы, одним из субстратов которой является пероксид водорода.

2. Напишите уравнение реакции образования I^- в щитовидной железе, учитывая, что реакция протекает в водном растворе.

T_4 , как и тирозин, является α -аминокислотой и содержит одну фенольную группу. Образование аминокислотного остатка T_4 в составе тиреоглобулина можно описать следующей схемой:



где 1 – иодирование, 2 – трансферазная реакция

Трансферазная реакция протекает путём переноса фрагмента соединения Y на другой аминокислотный остаток Y , входящий в состав Tgb. Известно, что T_4 (23,19 % C, 1,43 % H, 1,80 % N, 65,34 % I по массе) содержит 7 типов атомов водорода и 2 типа атомов иода. Трийодтиронин может образовываться из тироксина под действием фермента 5'-деиодиназы.

3. Предложите структуры аминокислот Y и T_4 с указанием стереохимии.

4. Напишите уравнение реакции последнего этапа образования свободного T_4 .

T_3 образуется из T_4 также путём переноса фрагмента соединения **X** на аминокислотный остаток **Y** в составе Tgb .

5. Изобразите все возможные продукты реакции монодеиодирования T_4 с указанием стереохимии и укажите среди них трииодтиронин.

Одним из продуктов метаболизма T_4 и T_3 является соединение **Z**, образующееся из T_3 в три стадии и содержащее 35,73 % иода и 47,34 % углерода.

6. Предложите возможные структурные формулы **Z** с указанием стереохимии.

Тироксин и трииодтиронин относятся к тем немногим гормонам, которые взаимодействуют с рецепторами, расположенными в ядре клетки, а не в её клеточной мембране (как, например, в случае кальцитонина).

7. Объясните, почему рецепторы для T_4 и T_3 могут располагаться в ядре клетки, а для кальцитонина нет.

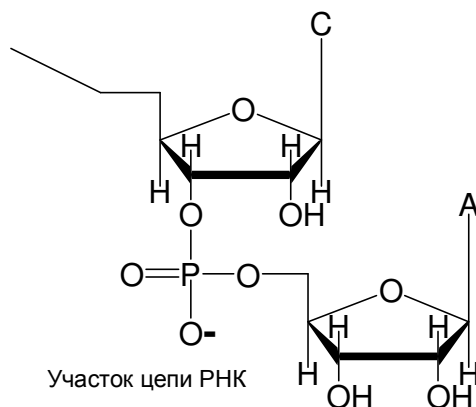
Задача 2

Механизм образования пептидной связи на рибосоме.

Забавно, что такие сложные молекулы получаются в результате таких простых реакций ☺ !

«Естественный отбор – это, конечно, правильно, но вот рибосома настолько сложна, что я не понимаю, как она могла эволюционировать. Если она, конечно, не возникла сразу, по готовому плану» А. С. Спирин

Биосинтез белков на рибосомах называется трансляцией. Рибосома – большой и очень сложный макромолекулярный комплекс, состоящий из нескольких рибосомных рибонуклеиновых кислот (рРНК) и около 50 белков. Рибосома осуществляет очень важную функцию – образование пептидной связи. Другие биомолекулы, принимающие участие в этом процессе – это матричная РНК (мРНК), в которой закодирована информация о последовательности аминокислот и транспортная РНК (тРНК), которая приносит аминокислоты в рибосому.



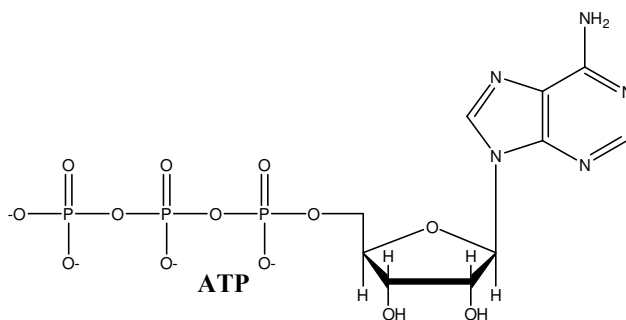
Поскольку природа не любит прямых реакций синтеза, предпочитая менее энергоёмкие реакции обмена, процесс образования пептидной связи при биосинтезе белка может быть записан в виде следующей схемы превращений:



A – класс природных соединений, различающихся строением бокового радикала, который не участвует в этих превращениях. Его можно получить, например, по реакции:



АТР – аденозинтрифосфат, «сложное органическое соединение, состоящее из трёх частей: азотистого гетероциклического основания аденина (не участвует в этих превращениях), 5-атомного сахара рибозы и трифосфорной кислоты».



АМР – аденозинмонофосфат.

Вещество **X** при реакции с молибдатом аммония образует окрашенные в жёлтый цвет кристаллы.

1. Что такое **X**? Напишите схему реакции **X** с молибдатом аммония.
2. К какому классу соединений относится **A**? Напишите общую формулу этого класса соединений в незаряженном виде и водном растворе при нейтральных значениях pH. Подробно изобразите схему реакции (4).

Известно, что **РНК** состоят из четырёх типов рибонуклеозидмонофосфатов: AMP, GMP, UMP, CMP, (различающихся строением гетероциклического основания, не участвующего в этих превращениях), которые связаны между собой фосфодиэфирными связями между остатками рибозы (см. рисунок справа). Также известно, что в превращениях (1–3) участвует только последний нуклеотид тРНК, и что **В1** получается из **А1** по схеме, аналогичной получению **В** из **А**.

В процессе биосинтеза участвуют сложные молекулы, содержащие большое число разных функциональных групп. Тем не менее, природа устроена таким образом, что все процессы идут практически со 100 % выходом и без побочных реакций.

3. Какие функциональные группы соединения **А**, молекулы тРНК и соединения **В** участвуют в превращениях (1–3), соответственно?

4. а) Схематично изобразите происходящие превращения, используя структурные формулы веществ (обозначьте буквой **R** те части молекул, которые не участвуют в перечисленных превращениях), и указывая реагирующие группы. б) Какой класс органических соединений образуется из реагирующих групп на каждой стадии превращений? Выберите из списка: алканы, алкены, альдегиды, амиды, аминокислоты, амины, ангидриды, арены, диены, кетоны, кислоты, нитросоединения, пиримидины, простые эфиры, пурины, сахара, сложные эфиры, спирты, фенолы. Также как и у аминокислот, у белков есть два конца, N-конец, и C-конец. Какой из них удлиняется в процессе биосинтеза белка?

5. В условии сказано, что гетероциклические основания тРНК не участвуют в перечисленных превращениях. Какую роль они играют в биосинтезе белка?

6. Молекулярная масса белка пепсиноген составляет 40400 г/моль. Какова длина его мРНК, если средняя молекулярная масса одной аминокислоты 110 г/моль, а средняя длина одного нуклеотида 0,34 нм? Сколько времени требуется клетке на биосинтез этого белка, учитывая, что рибосома прочитывает 20 нуклеотидов в секунду?

Ферменты делятся на 6 классов: оксидоредуктазы (окислительно-восстановительные реакции), трансферазы (перенос химических групп с молекулы одного вещества на молекулу другого вещества), гидролазы (гидролиз, разрыв химических связей с участием молекулы воды), лиазы (отщепление небольших молекул, например воды или аммиака, с образованием двойных связей), синтазы (образование новой связи с использованием энергии АТФ), изомеразы (изомеризация).

7. К какому классу ферментов относятся фермент 1 и фермент 2? В качестве фермента какого класса выступает в данном случае рибосома?

Физическая химия

Задача 1

Определение давления пара высококипящих жидкостей

Для измерения давления пара высококипящей жидкости можно использовать метод насыщения газа. Для этого некоторый объём V инертного газа, измеренный при температуре T и давлении p , медленно пропускают через жидкость, которую поддерживают при температуре T , и измеряют уменьшение массы m жидкости.

1. Покажите, что в этом случае давление пара p^* высококипящей жидкости можно рассчитать по следующей формуле:

$$p^* = \frac{1}{1 + A} \cdot p,$$

где A – некий коэффициент. Выведите выражение для коэффициента A , считая инертный газ и пар жидкости идеальными газами.

2. Давление пара гераниола ($C_{10}H_{18}O$), компонента розового масла, измеряли методом насыщения газа. Установлено, что после пропускания 10 л азота (измерено при 110°C и 1 атм) через нагретый до 110°C гераниол потеря массы жидкости составила 0,64 г. Рассчитайте давление пара гераниола при этой температуре.

Для измерения давления пара высококипящей жидкости можно также использовать метод перегонки с водяным паром. Для этого подвергают перегонке смесь жидкости и воды и измеряют содержание жидкости в дистилляте.

3. Установлено, что смесь гераниола и воды при давлении 1 атм кипит при температуре $99,8^\circ\text{C}$, а массовая доля гераниола в дистилляте составляет 5,5 %. Выведите формулу для расчёта и рассчитайте давление пара гераниола при этой температуре, считая, что гераниол нерастворим в воде.

Задача 2

Химия в межзвёздном пространстве

Химия началась много миллиардов лет назад в межзвёздном пространстве, где образовались первые молекулы. К 2009 году в космосе обнаружено около 150 разных видов молекул, самая сложная из которых содержит 13 атомов.

1. Какая молекула – самая распространённая в космосе? Объясните, почему.
2. Самая сложная из межзвёздных молекул – HC_{11}N . Составьте её структурную формулу и предскажите геометрическую форму.

Для реакций в космическом пространстве характерны очень низкие температуры (10 К в межгалактической и 40 К в межзвёздной среде) и малые концентрации вещества, до нескольких молекул в кубическом километре. При таких условиях столкновение частиц в объёме крайне маловероятно, поэтому реакции происходят на поверхности частиц космической пыли.

3. Некоторая реакция характеризуется энергией активации 5,0 кДж/моль. Во сколько раз эта реакция протекает быстрее в межзвёздном, чем в межгалактическом пространстве?
4. Изомерные молекулы HCN и HNC присутствуют во многих звёздных скоплениях практически в равных количествах. Разница в стандартных энергиях Гиббса этих изомеров равна 65,5 кДж/моль. Какая из молекул более устойчива? Во сколько раз равновесное количество этого вещества больше, чем его изомера при 40 К?
5. Какой контроль – термодинамический или кинетический – характерен для космических реакций? Объясните, почему.
6. При столкновении атомов водорода на поверхности частицы льда образуется молекула H_2 , а выделяющаяся энергия поглощается частицей. Столкновения происходят в среднем один раз в две недели, частица имеет кубическую форму с ребром 100 нм. На сколько градусов нагреется частица льда за 1000 лет? Другими процессами, кроме реакции и нагревания, пренебречь.

Справочные данные:

энергия связи в молекуле H_2 : 436 кДж/моль;

теплоёмкость льда: 34,7 Дж/(моль·К);

плотность льда: 0,92 г/см³.

Уравнение Аррениуса: $\ln k = \text{const} - E_A/RT$.

Константа равновесия: $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$.