

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1

В 1813 году немецкий минеролог Ф.Г. Гаусман исследовал удивительно красивый минерал и предложил ему название – родохрозит (синонимы: малиновый шпат, роза инков). Родохрозит имеет плотность $3,3-3,7 \text{ г/см}^3$, твердость: $3,5-4$, окраску – розовую, оранжево-розовую, малиновую (окраска в порошке – белая). Минерал практически нерастворим в холодной и горячей воде, но быстро растворяется в горячей соляной кислоте (с сильным вскипанием). При растворении 25 г родохрозита в 100 г 20%-ной соляной кислоты образуется 115,4 г практически бесцветного раствора. При прокаливании навески родохрозита на воздухе образуется темно-серый порошок (потеря массы составляет 33,65%). Если прокалывание провести в потоке азота, окраска остатка будет черная со стальным отливом, а потеря массы составляет 38,28%.

1. Определите состав родохрозита. Установите состав продукта прокалывания родохрозита на воздухе.
2. Напишите уравнения реакций растворения и термического разложения родохрозита.
3. Выберите пять реагентов, при добавлении которых к раствору, полученному растворением родохрозита в соляной кислоте, будут образовываться осадки. Запишите уравнения реакций, происходящих при этом. Если сможете, приведите окраску осадков.
4. Предложите способ лабораторного получения родохрозита. (Уравнения реакций). Обоснуйте выбор реагентов.

Задача 9-2

В 1928 г был открыт довольно редкий минерал **нахколит**. В России он был найден на Кольском полуострове (гора Аллуайв). Геологическое описание: «Бесцветный до белого, иногда серый или цвета буйволиной кожи в зависимости от примесей. Цвет черты бесцветный или белый. Твердость 2,4. Плотность $2,21 - 2,16 \text{ г/см}^3$ (вычисленная). Образует пористые массы, корки, примазки, выцветы, рыхлые хрупкие (самопроизвольно крошащиеся) агрегаты. Растворяется в воде. Встречается смешанный с **троной**, **термонатритом** и **тенардитом**.»

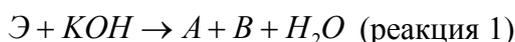
При растворении в 100 г холодной воды (20°C) 8 г порошкообразного **нахколита** получается 7,4%-ный раствор, при растворении в 100 г горячей воды ($> 60^\circ\text{C}$) того же количества **нахколита** образуется 4,77%-ный раствор. И холодный, и горячий растворы дают с избытком раствора хлорида кальция одинаковое количество осадка белого цвета (4,75 г).

1. Определите качественный и количественный состав **нахколита**. Ответ подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения реакций растворения **нахколита** в горячей воде (1) и при добавлении раствора хлорида кальция к холодному (2) и горячему раствору (3).
3. Напишите уравнения реакций получения синтетического аналога **нахколита** (один промышленный процесс и один лабораторный способ).
4. Напишите состав сопутствующих **нахколиту** минералов: троны, термонаритра, тенардита.
5. Какова Ваша версия о происхождении названия минерала **нахколита**?

Задача 9-3

Схема получения некоторой кислородсодержащей соли С:



А – кислородсодержащая малорастворимая при комнатной температуре соль.



Вещество В не содержит кислорода, Э – простое вещество, образованное неметаллом. Если А нагревать в присутствии катализатора, то среди твердых продуктов реакции будет только В. (реакция 3)

1. Определите формулу простого вещества Э и соединений А, В и С. Напишите уравнения реакций 1, 2 и 3. Ответ качественно обоснуйте.
2. Реакция 2 практически осуществима только для Э. Можно получить соединения С1 и С2, исходя из Э1 и Э2. Соединения С1 и С2 содержат соответствующие элементы (Э1 и Э2) в той же степени окисления, что и Э в соединении С.
 - а) При получении С1 в реакции 1 используют Э1, а в реакции 2 на щелочной раствор вещества А1 действуют Э3.
 - б) Для получения С2 в реакции 1 используют Э2 и вместо KOH берут Ba(OH)₂. В реакции 2 образуются два простых вещества.

Э1, Э2 и Э3 – простые вещества, образованные элементами той же главной подгруппы, что и Э.

Определите простые вещества Э1, Э2 и Э3, соединения А1, С1 и С2. Приведите уравнения реакций получения С1 и С2 из Э1 и Э2 (четыре уравнения).
3. При добавлении H₂SO₄конц к твердому А образуется парамагнитный газ D, внешне неотличимый от Э. Установите состав вещества D. Ответ качественно обоснуйте. Составьте уравнения реакции.

4. Какие гидроксиды одновалентных металлов, (кроме КОН) можно практически использовать для получения соли С? Приведите две формулы.

Задача 9-4

Два неизвестные вещества А и Б содержат в своем составе один и тот же элемент X, причем в веществе А массовая доля X равна 19,17%, а в веществе Б – 37,77%. Оба вещества растворимы в воде, причем водный раствор А окрашивает лакмус в красный цвет, а раствор вещества Б – в синий. При действии на А и Б водным раствором ацетата стронция наблюдается выпадение белого осадка L или L', нерастворимого в кислотах. При приливании к водному раствору Б водного раствора А выпадает белый осадок Z, не содержащий элемента X. Известно, что в состав А и Б входят только элементы малых периодов.

Определите элемент X, вещества А, Б, L, L' и Z. Напишите уравнения всех реакций.

Задача 9-5

Термохимия газосварки

Температура ацетиленово-кислородного пламени очень высока. На этом основано применение ацетилена для сварки и резки металлов.

1. Рассчитайте максимальную температуру пламени при полном сгорании ацетилена с необходимым количеством воздуха.
2. Какова будет максимальная температура пламени, если вместо ацетилена использовать метан?
3. Как изменятся а) скорость реакции горения и б) температура пламени (качественно, без расчёта), если для сжигания газов вместо воздуха использовать чистый кислород? Объясните свой ответ.
4. Будет ли реальная температура пламени больше или меньше расчётной? Объясните свой ответ.

Считайте, что воздух состоит из 20 объёмных % O_2 и 80 объёмных % N_2 , а температура зажигания равна $25^\circ C$. Используйте следующие средние значения теплоёмкостей C_p : $56 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для CO_2 , $47 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для H_2O (г) и $34 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ для N_2 . Теплоты образования при 298 К приведены в таблице.

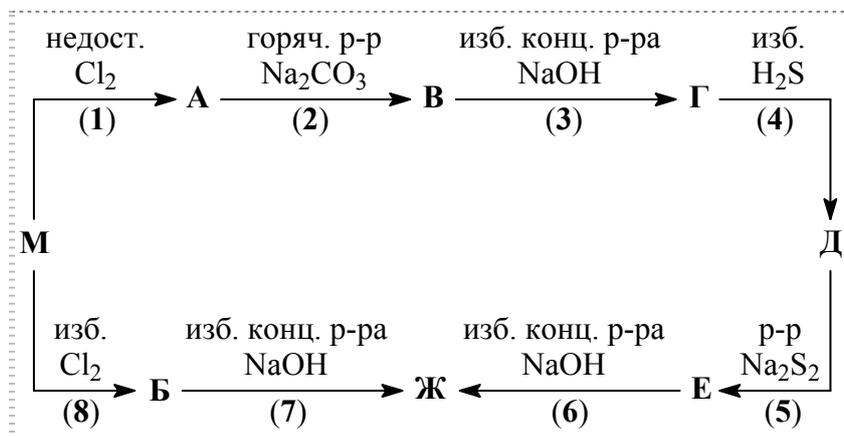
Вещество	$Q_{обр},$ $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
----------	---

$\text{C}_2\text{H}_2(\text{r})$	-227.4
$\text{CH}_4(\text{r})$	74.6
$\text{CO}_2(\text{r})$	393.5
$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	241.8

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

На предложенной схеме представлены превращения неорганических соединений **А–Ж**, содержащих в своем составе простое кристаллическое вещество **М** с металлическим блеском.



Известно, что массовое содержание **М** в соединении **А** в 1,311 раза больше, чем в **Б**.

- О каком простом веществе **М** идет речь в условии задания? Свой ответ подтвердите соответствующими расчетами.
- Определите вещества **А–Ж** и напишите уравнения реакций (1 – 8), приведенных на схеме.
- При растворении соединения **А** в воде образуется белый мутный раствор, содержащий мелкие частицы соединения **З**, состоящего из трех элементов в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Каков состав соединения **З**? Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении **А** в воде. Как можно избежать образование **З** при приготовлении раствора **А**?
- Соединение **Б** представляет собой бесцветную «дымящую на воздухе» жидкость. Напишите уравнение реакции, объясняющей появление «дыма» на воздухе из жидкости **Б**.

Задача 10-2

При нагревании 9,72 г серебристо-белого металла X_1 с 60,0 г твердого гидроксида натрия был получен однородный расплав и выделилось 13,0 л газа (объем измерен при 20,4°C и атмосферном давлении) (реакция 1). Расплав содержит два соединения элемента X , а именно X_2 и X_3 в эквимольных количествах. Оба эти вещества имеют одинаковый качественный состав, причем X_2 содержит 13,1% (масс.) элемента X . При обработке расплава

избытком насыщенного раствора хлорида аммония образуется белый осадок (уравнения реакций 2-4), который при сильном прокаливании на воздухе дает 18,36 г белого порошка X_4 (уравнение 5).

1. Определите элемент X.
2. Определите формулы веществ X_1 , X_2 , X_3 , X_4 .
3. Запишите уравнения всех реакций.
4. Опишите строение соединений X_2 и X_3 , если известно, что элемент X в них имеет координационное число 4.

Задача 10-3

Работая в своей лаборатории в течение многих лет, биолог наконец-то выделил новый вид бактерий. К сожалению, эти бактерии оказались очень чувствительными к кислотности среды, в которой они находились, и погибали при $pH < 6$ или $pH > 8$. Поэтому биолог обратился к своему другу химику, чтобы тот помог ему сохранить бактерии. Химик знал, что кислотнo-основнoе буфернoе рaствoрoе способнo пoддерживaть пpимepнo пoстoяннoе знaчeниe pH при дoбaвлeнии нeкoтoрoгo кoличeствa (инoгдa знaчeтeльнoгo) сильнoй кислoты или oснoвaния. Буфернoе рaствoрoе мoжнo пpигoтoвить нeскoлькoими спoсoбaми: пyтeм смeшeния слaбoй кислoты и ee oднoзaмeщeннoй сoли, кислoй сoли, сoдeржaщeй oдин иoн вoдopoдa и сpeднeй сoли этoй же кислoты или двyx кислых сoлeй, oтличaющeхся стeпeнью зaмeщeния иoнoв вoдopoдa нa eдиницу. Биoлoг пpигoтoвил для химикa тaк нaзывaeмый фoсфaтнoй буфернoй рaствoр. Для этoгo он рaствoрил в вoдe NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Oбщaя кoнцeнтрaция нaтрия в пoлучeннoй смeси сoстaвилa 0,28 M, фoсфoрa – 0,16 M, a pH смeси был рaвeн 7,68. Биoлoг пoмeстил в буфернoй рaствoр сoвoи бaктeрии, и дpузья рaспрoщaлись.

Oднaжды нeрaдивый пoмoщник биoлoгa слyчaйнo oпpoкинул склянку с рaствoрoм сoлянoй кислoты пpямo в сoсуд с бaктeриями в фoсфaтнoм буфeрe. Taким oбрaзoм, в бaктeриaльнyю сpeдy в буфeрe пoпaл рaствoр HCl с $pH = 1,7$. Oбъeм пoпaвшeгo в сoсуд с бaктeриями рaствoрa HCl oкaзaлся рaвeн oбъeмy бaктeриaльнoй сpeды.

1. Нa скoлькo eдиниц измeнилcя pH смeси пoслe пoпaдaния в нee HCl? Пoгибнyт ли бaктeрии?
2. Нa скoлькo eдиниц измeнилcя бы pH пoслe пoпaдaния в бaктeриaльнyю сpeдy тaкoгo же oбъeмa рaствoрa HCl, eсли бы бaктeрии были нe в буфeрнoм рaствoрe, a в вoдe ($pH = 7$)? Пoгибли бы бaктeрии в этoм слyчae?

3. Объясните, на чем основано свойство буферных растворов поддерживать значение рН постоянным при добавлении сильной кислоты или основания?
4. Известно, что значение рН буферной смеси в известных пределах практически не зависит от разбавления. С чем это связано?
5. Напишите уравнения тех процессов, которые преимущественно протекают при растворении твердого дигидрофосфата натрия в воде. Укажите, какие из этих процессов являются обратимыми, а какие практически нет.
6. Не проводя расчетов, расположите следующие буферные смеси в порядке возрастания их рН:
NaHCO₃ (0,1 М)/Na₂CO₃ (0,5 М)
NaH₂PO₄ (0,5 М)/Na₂HPO₄ (0,5 М)
NaHCO₃ (0,1 М)/Na₂CO₃ (0,1 М)
H₃PO₄ (0,5 М)/NaH₂PO₄ (0,5 М)
H₃PO₄ (0,1 М)/NaH₂PO₄ (0,5 М).
7. Получится ли буферный раствор, если смешать равные объемы 0,1 М H₃PO₄, 0,2 М Na₃PO₄ и 0,3 М HCl? Поясните Ваш ответ.

Задача 10-4

Равновесия гидрирования и дегидрирования

В закрытую вакуумированную колбу при температуре 200 °С ввели водород и пары бензола в объёмном соотношении 4 : 1. Давление в колбе составило 300 мм рт. ст. Затем в колбу внесли платиновый катализатор, и после окончания реакции давление при этой же температуре уменьшилось до 200 мм рт. ст. Массовая доля углерода и водорода в продукте реакции такая же, как и в этилене.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей в колбе.
2. Найдите парциальные давления всех веществ, находящихся в колбе после реакции, и рассчитайте: а) равновесный выход реакции, б) константу равновесия K_p реакции гидрирования бензола, выраженную через парциальные давления в барах (1 бар = 750 мм рт. ст.).
3. Как изменятся: а) константа равновесия и б) выход реакции, если при тех же условиях в колбу ввести в два раза большие количества водорода и бензола? Кратко объясните.
4. Как изменятся: а) константа равновесия и б) равновесный выход реакции, если при тех же условиях использовать не платиновый, а никелевый катализатор? Кратко объясните.
5. В колбу ввели некоторое количество циклогексана при 200 °С и внесли катализатор. После установления равновесия давление увеличилось на 150 мм рт. ст. Чему равны

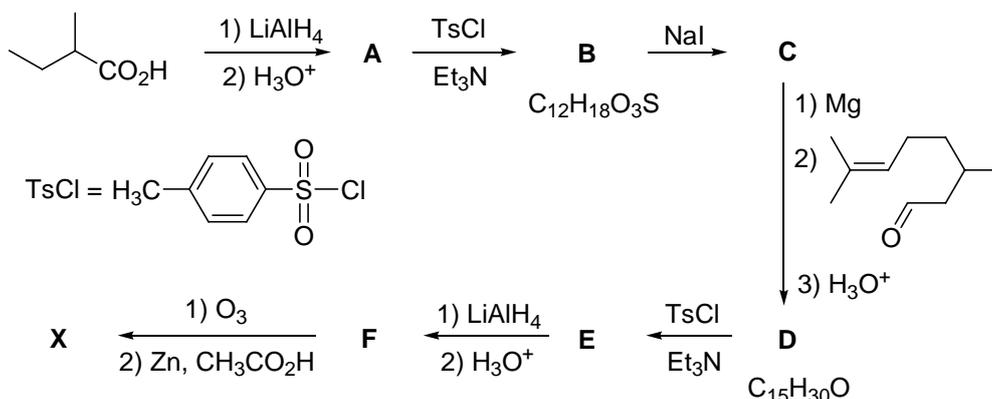
парциальные давления бензола и водорода в равновесной смеси? Каково было начальное давление циклогексана?

Задача 10-5

В 1980 г. было обнаружено, что самцы красного мучного жука *Tribolium castaneum* производят 4,8-диметилдеканаль (X), запах которого указывает другим жукам «место сбора» (например, место обилия пищи).

1. Напишите структурную формулу 4,8-диметилдеканала.
2. Сколько стереоизомеров существует для этого соединения?

Как именно жуки синтезируют 4,8-диметилдеканаль, неизвестно. Но недавно был предложен синтез стереоизомеров этого соединения из природных соединений (цитронеллала и 2-метилмасляной кислоты) согласно следующей схеме:



3. Расшифруйте данную схему, написав структурные формулы соединений A – F.

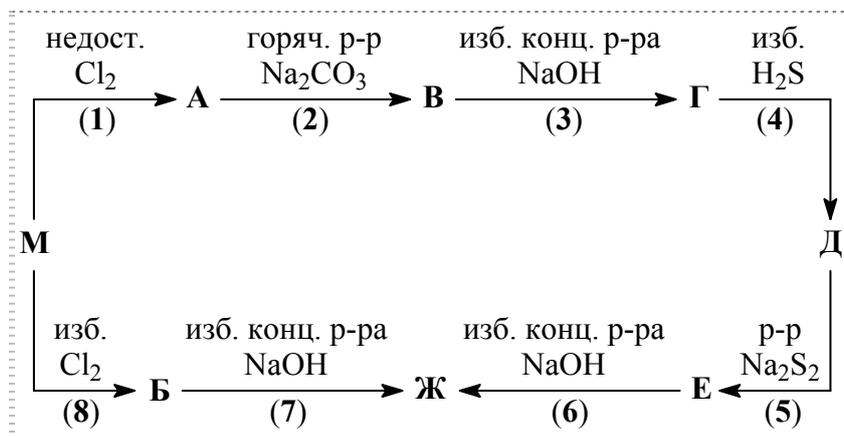
Первоначально считалось, что жуки производят это соединение в виде единственного стереоизомера, в котором все хиральные центры имеют *R*-конфигурацию, поскольку этот изомер показывал такую же активность, как природный феромон. Однако позднее было найдено, что *T. castaneum* производят это соединение в виде смеси стереоизомеров, причем (*4R,8S*)-изомер сам по себе не проявляет какой-либо активности, однако его смесь с (*4R,8R*)-изомером состава 1 : 4 в 10 раз более активна, чем чистый (*4R,8R*)-изомер.

4. Укажите абсолютную конфигурацию цитронеллала и 2-метилмасляной кислоты, которые нужно использовать для получения (*4R,8R*)-диметилдеканала и (*4R,8S*)-изомера.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

На предложенной схеме представлены превращения неорганических соединений **А–Ж**, содержащих в своем составе простое кристаллическое вещество **М** с металлическим блеском.



Известно, что массовое содержание **М** в соединении **А** в 1,311 раза больше, чем в **Б**.

1. О каком простом веществе **М** идет речь в условии задания? Свой ответ подтвердите соответствующими расчетами.
2. Определите вещества **А–Ж** и напишите уравнения реакций (1 – 8), приведенных на схеме.
3. При растворении соединения **А** в воде образуется белый мутный раствор, содержащий мелкие частицы соединения **З**, состоящего из трех элементов в мольном соотношении 1 : 1 : 1. Каков состав соединения **З**? Напишите уравнение реакции, происходящей при растворении **А** в воде. Как можно избежать образования **З** при приготовлении раствора **А**?
4. Соединение **Б** представляет собой бесцветную «дымящую на воздухе» жидкость. Напишите уравнение реакции, объясняющей появление «дыма» на воздухе из жидкости **Б**.

Задача 11-2

Путешествуя по Вселенной, Вы попали на далекую планету Протоляндия, где были схвачены стражей короля планеты, которого зовут Бренстед-Лоури. Все жители планеты безоговорочно верят в протолитическую теорию Бренстеда-Лоури. Отпустить Вас могут только в том случае, если Вы пройдете испытание на знание основных постулатов теории и покажете

умение использовать ее для решения задач. Вам необходимо ответить на перечисленные ниже вопросы.

1. Что такое кислота согласно теории Бренстеда-Лоури?
2. Что такое основание согласно теории Бренстеда-Лоури?
3. Что называют сопряженными кислотой и основанием?
4. Какими выражениями определяются константа кислотности и константа основности?
5. Что такое ионное произведение воды (константа автопротолиза воды)?
6. Как связаны константа кислотности кислоты и константа основности сопряженного ей основания?
7. Что такое pH?
8. В водном растворе смешаны серная и соляная кислоты (такую смесь используют для растворения некоторых руд). Смесь имеет pH 0,00. После разбавления в 100 раз pH смеси составил 1,92. Известно, что константа основности сульфат-иона $K_b = 8,33 \cdot 10^{-13}$.

Найдите концентрации (моль/л) кислот в исходном растворе.

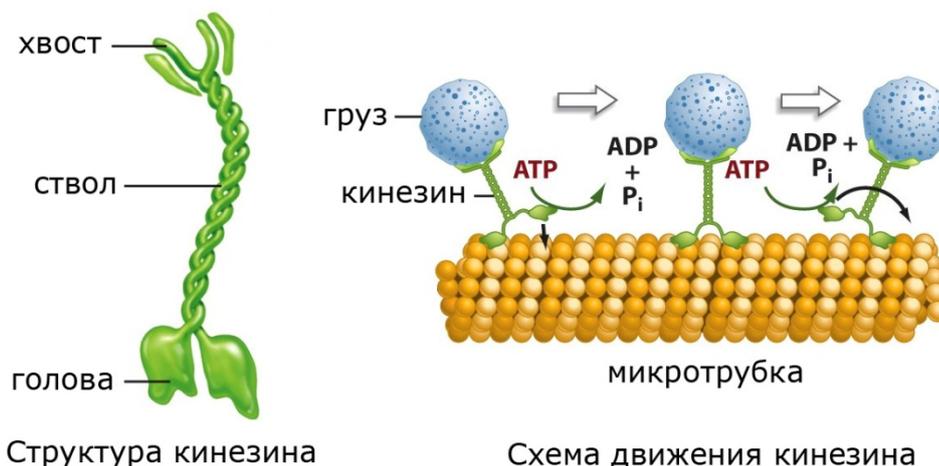
Какое значение будет иметь pH, если разбавленный в 100 раз раствор кислот разбавить еще в 100 раз?

Какие значения pH имел бы раствор с исходным значением pH 0,00 после разбавления в 100 и 10000 раз, если бы он содержал только соляную кислоту?

Задача 11-3

Термодинамика и кинетика молекулярных моторов

Молекулярные моторы используются клетками для транспортных целей – переноса клеточных компонентов из одной части клетки в другую. Это – очень эффективные наностройства, работающие на «экологически чистом» топливе – АТФ (на рис. АТР). Один из важнейших молекулярных моторов – белок кинезин, который передвигается по микротрубочкам, состоящим из другого белка – тубулина. Кинезин представляет собой фермент, АТФазу, ускоряющий гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ). Энергия Гиббса гидролиза ($\Delta G = -53$ кДж/моль) частично переходит в механическую энергию движения кинезина.



1. Напишите уравнение гидролиза АТФ в ионном виде, считая, что все фосфатные остатки в АТФ и в органическом продукте гидролиза полностью ионизованы.

2. Длина шага кинезина составляет 8 нм. На каждом шаге гидролизуется одна молекула АТФ, и белок развивает силу 5 пН. Рассчитайте КПД молекулярного мотора, то есть отношение производимой работы к теоретически возможной.

Микротрубка макроскопической длины была помещена в раствор свободного кинезина $P_{\text{своб}}$, и в растворе установилось динамическое равновесие между свободным кинезином и кинезином, связанным с трубкой $P_{\text{связ}}$:

$$P_{\text{связ}} \rightleftharpoons P_{\text{своб}} + \Omega,$$

где Ω – свободный центр связывания (сайт) на поверхности трубки. Это равновесие характеризуется термодинамической константой диссоциации:

$$K_d = \frac{[P_{\text{своб}}] \Theta_0}{\Theta_{\text{связ}}},$$

где Θ_0 – доля свободных сайтов на поверхности трубки, $\Theta_{\text{связ}}$ – доля сайтов, занятых молекулами кинезина.

3. Предположите, как зависит константа связывания от температуры. Кратко обоснуйте.

4. Определите долю занятых сайтов в растворе с концентрацией свободного кинезина 50 нМ, если $K_d = 0.4$ мкМ.

Скорость движения кинезина прямо пропорциональна скорости гидролиза АТФ в этом белке, которая зависит от концентрации АТФ в растворе:

$$v = \frac{v_{\max}[\text{АТФ}]}{K_M + [\text{АТФ}]}$$

v_{\max} – предельная скорость при очень большой концентрации АТФ, K_M – константа, которая не зависит от концентрации АТФ.

5. Изобразите (качественно) график зависимости скорости движения V кинезина по трубке от концентрации АТФ. Найдите максимальную скорость движения кинезина, если при $[\text{АТФ}] = 4$ мкМ она составляет 400 нм/с, а константа $K_M = 6$ мкМ. Начиная с какой концентрации АТФ в растворе скорость будет отличаться от максимальной не больше, чем на 1%?

6. Сколько молекул АТФ гидролизуется каждую секунду на одной молекуле кинезина при максимальной скорости молекулярного мотора?

Дополнительная информация:

1) максимальная работа, производимая за счёт химической реакции, равна убыли энергии Гиббса;

2) масштабные приставки к единицам физических величин:

мк – микро (10^{-6}), н – нано (10^{-9}), п – пико (10^{-12}).

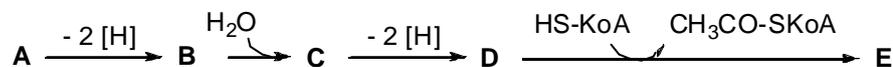
Задача 11-4

В вакуумированную ампулу поместили смесь 1,12 л (н. у.) углеводорода неразветвленного строения **X** с кислородом в стехиометрическом соотношении, достаточном для полного сгорания **X**. После сжигания смеси и охлаждения до 0 °С образовалось 4,5 г H_2O , а давление в ампуле уменьшилось в 1,583 раза по сравнению с давлением до начала реакции. При восстановительном озонировании углеводорода **X** образуются соединения **Y**, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, и соединение **A** в мольном соотношении 1 : 2.

1. Расшифруйте структурные формулы **X**, **Y** и **A**, подтвердив ответ расчетом.

Из **Y** и **A** по приведенной ниже схеме получили хиральное соединение **Z**, которое, согласно спектрам ЯМР, содержит 5 типов атома углерода в соотношении 2 : 2 : 2 : 2 : 1.

Для осуществления этого эндотермического процесса необходима энергия, поэтому параллельно с реакцией активации ЖК идет гидролиз одной молекулы АТФ. Активированные ЖК претерпевают процесс так называемого β -окисления, происходящего у β -атома углерода; причем один оборот окисления включает следующие 4 стадии:



На первой стадии в роли окислителя выступают молекулы FAD, на третьей – NAD^+ .

2. Напишите структурные формулы соединений **В** – **Е**.

Образовавшийся продукт **Е** снова повторяет описанный выше ряд превращений до тех пор, пока полностью не распадется до $CH_3C(O)S-KoA$.

3. Сколько оборотов β -окисления пройдет в итоге одна молекула пальмитиновой кислоты? Напишите суммарное уравнение β -окисления пальмитиновой кислоты.

Способность вещества **А** доставляться из цитоплазмы к месту окисления – в митохондрии – резко возрастает в присутствии неканонической аминокислоты – карнитина (**К**). Соединение **А**, реагируя с **К** по обратимой реакции, временно превращается в соединение **В**, которое обладает хорошей способностью проникать внутрь митохондрии через мембрану. Благодаря такому свойству **К** ускорять процесс окисления ЖК, оно является одним из наиболее популярных и разрекламированных препаратов-жиросжигателей, используемых для похудения («Левокарнитин»). Химический синтез **К** осуществляют из эпихлоргидрина согласно схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **В** – **Н**, **К**.

АТФ – универсальный источник энергии для всех биохимических процессов. В организме АТФ синтезируется путем фосфорилирования АДФ, для своего протекания процесс требует притока энергии извне:



Энергия веществ, образовавшихся в ходе β -окисления жирных кислот, может быть использована для осуществления приведенного выше синтеза АТФ. Так, одна молекула $FADH_2$ или $NADH$ (восстановленная форма) в процессе окисления в дыхательной цепи и сопряженного с ним фосфорилирования даст 2 или 3 молекулы АТФ соответственно. Молекула $CH_3C(O)S-KoA$, «сгорая» в цикле Кребса, дает 12 молекул АТФ.

5. Рассчитайте количество молекул АТФ, образующихся при полном окислении молекулы пальмитиновой кислоты.

6. Используя результат ответа на вопрос п.1, вычислите долю (α , %) всей энергии пальмитиновой кислоты, которая расходуется для синтеза АТФ (учтите необходимость проведения первоначальной активации молекулы жирной кислоты). Куда, по Вашему мнению, идет оставшаяся часть энергии?