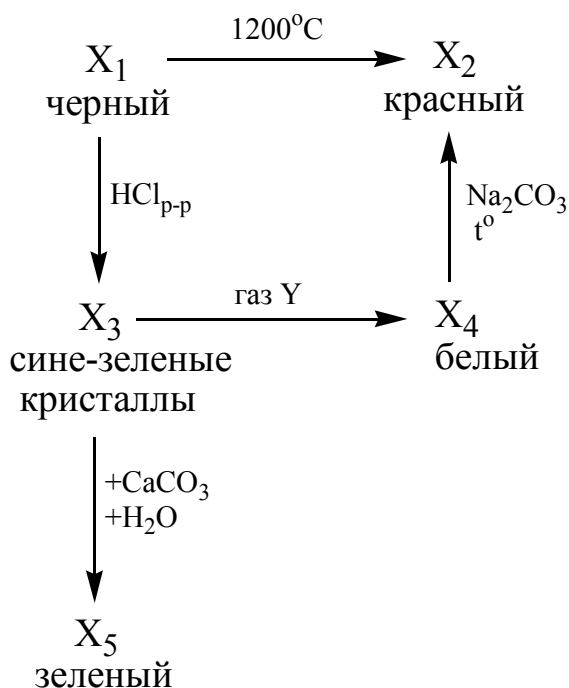


## Девятый класс

### Задача 9-1

Ниже приведена схема превращений соединений  $X_1 - X_5$  элемента  $X$ .



1. Определите состав  $X_1 - X_5$ , газа  $Y$ , если известно, что при реакции 1 г  $X_3$  с раствором нитрата серебра, подкисленного азотной кислотой, образуется 1,386 г белого осадка, а из 1 г вещества  $X_5$  – 0,594 г белого осадка. При выдерживании 1 г  $X_5$  в эксикаторе над концентрированной серной кислотой масса кислоты увеличивается на 0,112 г.  $X_5$  при действии  $\text{HCl}$  переходит в  $X_3$  без выделения газа. Также  $X_5$  не содержит кальция.
2. Напишите уравнения химических реакций, приведенных на схеме.
3. Предложите способы превращения  $X_3 \rightarrow X_2$  и  $X_2 \rightarrow X_1$

### Задача 9-2

Бесцветный газ  $X$  с плотностью при н.у. равной 1,5 г/л был пропущен через два практически бесцветных раствора 1 и 2. Оба раствора после пропускания газа стали желто-коричневыми, причем в растворе 1 образовался темно-коричневый осадок, используемый в качестве катализатора разложения бертолетовой соли. Объем газа после прохождения через растворы не изменился, однако его плотность уменьшилась. Растворы 1 и 2 при сливании дают белый осадок, не растворимый в кислотах, а фильтрат, полученный после отделения осадка, при

медленном испарении воды образует розовые кристаллы, которые при хранении в эксикаторе над фосфорным ангидридом превращаются в белый порошок. При прокаливании осадка в токе водорода его масса уменьшается в 1,38 раз.

- 1) Что представляют собой растворы 1 и 2?
- 2) Почему окраска розовых кристаллов при хранении в эксикаторе исчезает?
- 3) Что представляет собой газ **X**? Напишите уравнения реакций его взаимодействия с растворами 1 и 2
- 4) До какого крайнего значения может уменьшиться плотность газа **X** при его пропускании через растворы 1 и 2?
- 5) Как изменится окраска сульфида свинца при пропускании над ним газа **X**? Напишите уравнение реакции.

### **Задача 9-3**

#### **«Опыты с газовой смесью».**

Для проведения химических опытов с сернистым газом использовали одну из смесей сернистого газа и азота. Эту смесь последовательно пропустили над тремя оксидами разных металлов. При пропускании смеси над 23,9 г диоксида свинца образовалось 30,3 г соли **A**. Затем смесь пропустили через взвесь 8,7 г диоксида марганца в 86 мл ледяной воды, а затем нагрели до кипения, в результате чего получили только 20% водный бледно розовый раствор соли **B**. Остаток газовой смеси медленно пропустили через большой избыток  $\text{Na}_2\text{O}$ , в результате чего привес массы в твердой фазе составил 26,2 г. Объем не поглотившегося газа на выходе составил 96,1 л при н. у. Считаем, что каждая из солей **A** и **B** является единственным продуктом реакции соответствующего оксида со смесью газов.

#### **Задания**

1. Предложите два способа получения сернистого газа в лаборатории.
2. Вычислите массу газа, поглотившегося в реакции смеси с водной взвесью диоксида марганца, и массу образовавшейся соли **B**.
3. Рассчитайте мольную и массовую доли сернистого газа смеси.
4. Установите формулы солей **A** и **B**, назовите вещества и изобразите их графические формулы.
5. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (3 уравнения).

6. При пропускании смеси сернистого газа и азота через взвесь цинковой пыли в воде, образуется соль **В** с очень близкими массовыми долями цинка, серы и кислорода. Установите ее молекулярную формулу, назовите ее и изобразите структурную формулу.

### Задача 9-4

При взаимодействии концентрированного раствора сульфата меди с насыщенным раствором цианида калия образуется бесцветный газ А (реакция 1) с резким запахом

( $t_{\text{пл.}} = -27,8^{\circ} \text{C}$ ,  $t_{\text{кип.}} = -21,2^{\circ} \text{C}$ ). При взрыве смеси газа А с избытком кислорода (реакция 2) объем не изменяется. В одном литре воды при  $30^{\circ} \text{C}$  растворяется 350 мл газа, а в одном литре спирта при  $20^{\circ} \text{C}$  – 2600 мл. Водный раствор газа А неустойчив и разлагается при хранении (реакция 3), образуя преимущественно продукт, который дает белый осадок с солями кальция (стронция, бария) (реакция 3а) и резко пахнущий газ при добавлении щелочи (реакция 3б). Помимо этого в водном растворе образуется формиат аммония ( $\text{HCOONH}_4$ ), цианистый водород, мочевины ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) и т. д.

1. Определите, состав газа А, получающегося в результате реакции 1. Напишите уравнение реакции 1. Каково геометрическое строение (структурная формула) целевого продукта реакции (рисунок)? Напишите уравнение реакции горения А (реакция 2).

2. При получении таким путем продукта А, он содержит в своем составе до 20% углекислого газа. Укажите химические поэтапные превращения, в результате которых образуется данная примесь. (Напишите уравнения реакций 4, 5).

3. Для повышения выхода целевого продукта А по окончании выделения газа А сливают жидкость с выпавшего осадка и к влажному осадку прибавляют 30%-ный раствор хлорида железа (III) из расчета 1,9 вес. ч. раствора на 2 вес. ч. взятого раствора сульфата меди (30%) (II) (реакция 6). Выделяющийся при этом газ содержит значительно меньшее количество двуокиси углерода. Напишите уравнение реакции 6

4. Другим способом получения данного газа является термическое разложение солей. Какие соли могут быть использованы для этих процессов. Приведите один пример. Напишите уравнения реакций получения этих солей (уравнение 7) и их термического разложения (уравнение 8).

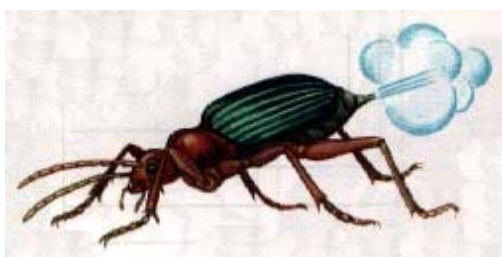
5. Напишите уравнение гидролиза (преобладающий процесс) водного раствора газа А (реакция 3) и реакции 3а и 3б.

## Задача 9–5

### Химическое оружие жука-бомбардира

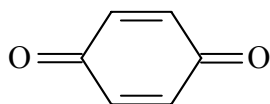
Жуки-бомбардиры из подсемейства жужелиц *Brachininae* получили название благодаря своеобразному защитному механизму. Они способны прицельно выстреливать из отверстий в задней части брюшка горячую жидкую смесь химических веществ. Температура смеси в момент выстрела достигает 100 °С, а её выброс сопровождается громким звуком.

Эти жуки обладают железами внутренней секреции, вырабатывающими смесь гидрохинонов и пероксида водорода. В момент выстрела эти реагенты поступают в реакционную камеру, где смешиваются с раствором природных катализаторов – ферментов. Под действием ферментов происходят химические реакции, в результате которых реакционная смесь разогревается до кипения и выбрасывается наружу через отверстия на кончике брюшка. Этот кончик у *Brachininae* подвижен и позволяет направлять струю жидкости на врага.

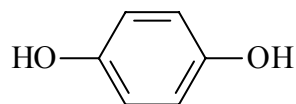
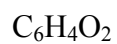


### Вопросы

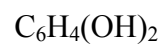
1. Запишите уравнение реакции окисления гидрохинона до хинона пероксидом водорода.
2. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции.
3. Полагая, что единственным источником теплоты является реакция окисления гидрохинона до хинона, рассчитайте минимальную массовую долю гидрохинона в водном растворе, необходимую для разогрева раствора от 25 °С до 100 °С. Примите, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры и что теплоёмкость раствора равна теплоёмкости воды.
4. Какая реакция, кроме реакции окисления гидрохинона до хинона, может служить дополнительным источником теплоты? Ответ подтвердите расчётом теплового эффекта этой реакции.
5. Укажите две причины, по которым смесь выстреливается из брюшка жука.

**Справочная информация**

хинон



гидрохинон



Теплоты образования воды и пероксида водорода равны 285.8 и 187.8 кДж·моль<sup>-1</sup>, а теплоты сгорания хинона и гидрохинона до углекислого газа и воды равны 2746 и 2855 кДж·моль<sup>-1</sup> соответственно. Теплоёмкость жидкой воды равна 4.18 Дж·г<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

## Десятый класс

### Задача 10-1

Тонко измельченную смесь широко распространенного в природе вещества (I) и серого порошка простого вещества (II) поместили в бокс с инертной атмосферой (аргон) и инициировали экзотермическую реакцию. Масса продуктов реакции оказалась равна массе исходных веществ. При хлорировании полученных продуктов отгоняется жидкость ( $t_{\text{кип.}} = 57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), плотность паров которой **почти** в шесть раз превышает плотность воздуха. При добавлении продуктов взаимодействия I и II к соляной кислоте образуются газообразные продукты (количественные характеристики этих процессов приведены в таблице).

m (I), г	10	10	10	10	10	10	10	10
m (II), г	1	2	5	7	8	12	16	20
m жидкости, г	3,5	7,08	17,7	24,8	28,3	28,3	28,3	28,3
объем газов, л (н.у.)	0	0	0	0	0	1,87	3,73	7,47

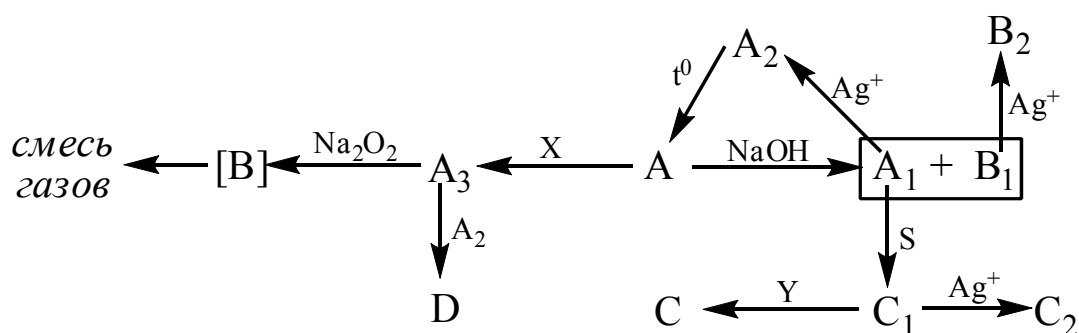
1. Установите состав летучего продукта хлорирования. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите состав веществ I и II (формулы). Ответ подтвердите расчетами (считать все реакции количественными).
3. Какие вещества образуются при взаимодействии I и II (уравнения двух реакций).
4. Напишите уравнения реакций хлорирования
5. Какое строение (рисунок с пояснениями) имеет летучий продукт хлорирования? Как меняются параметры межмолекулярного взаимодействия (температура кипения) в ряду хлоридов, образованных элементами этой группы таблицы Д.И.Менделеева. С каким параметром молекул коррелирует межмолекулярное взаимодействие?
6. Какие газы могут образоваться при взаимодействии продуктов прокаливания с соляной кислотой? (Уравнения реакций).

## Задача 10-2

*Человеческий разум в силу своей склонности легко предполагает в вещах больше порядка, чем находит. И в то время как многое в природе единично и совершенно не имеет себе подобия, он придумал параллели, соответствия и отношения, которых нет.*

*Фрэнсис Бэкон*

В известном издании Ф. Коттона и Дж. Уилкинсона [Современная неорганическая химия, М.: Мир, 1969], а также в ряде книг по неорганической химии проводятся аналогии между молекулами **A**, **B**, **C**, **D** и группой простых веществ, к которой принадлежат **X** и **Y**. Представленная схема отражает некоторые аспекты химии указанных молекул.



### Дополнительная информация:

- Простые вещества **X** и **Y** образованы атомами III и IV периода соответственно; **X** – газ, **Y** – жидкость (при ст.у.).
- $A_2$ ,  $B_2$  и  $C_2$  плохо растворяются в воде; содержание серебра в их составе (в % по массе): 80,6, 72,0 и 65,0, соответственно.
- **[B]** неустойчив и разлагается с образованием смеси двух газов, имеющих плотность 1,25 г/л (н.у.).

### Вопросы

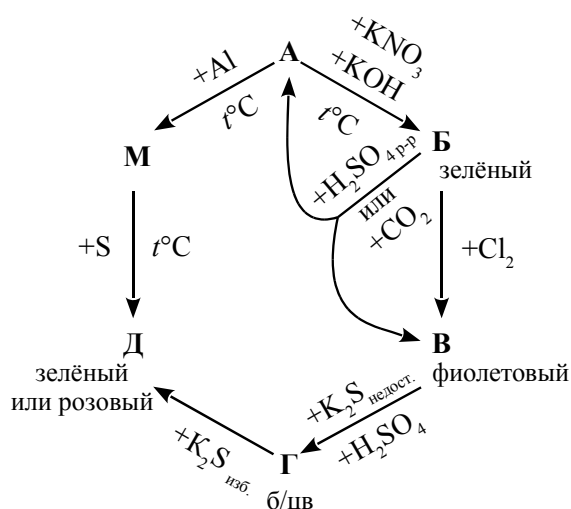
1. Определите вещества **X**, **Y**, **A**,  $A_2$ ,  $A_3$ , **[B]**,  $B_2$ , **C**,  $C_2$  и **D**. Напишите уравнения всех реакций, (11 уравнений), упомянутых на схеме (в качестве вещества, содержащего  $Ag^+$  в уравнениях использовать  $AgNO_3$ ).
2. Составьте уравнения реакций разложения  $B_2$  и  $C_2$  при нагревании.
3. Соединения **A** и **D** гидролизуются разбавленным раствором  $HCl$  с образованием разных кислот. Напишите эти уравнения гидролиза.

### Задача 10-3

#### Разноцветные соединения металла

Учитель на занятиях химического кружка выставил перед учениками ряд стаканчиков с растворами и один бюкс с темно-коричневым (почти черным) порошком.

«В этих склянках находятся соединения одного и того же металла **М**, химические свойства которого мы сегодня будем изучать. Все реакции, о которых я расскажу изображены в виде схемы. Начнем с этого черно-коричневого порошка оксида **А**, в котором массовая доля металла составляет 63,2 %. В природе **А** встречается в виде минерала **Х**, являющегося основным источником для производства металла **М** и его соединений. Я нагревал **А** с нитратом и гидроксидом калия и в результате в расплаве идет реакция 1 образования зеленого вещества **Б**. Это не очень устойчивое при хранении вещество, так как склонно к интересной реакции, в которой степень окисления металла одновременно и увеличивается, и уменьшается. Особенно быстро этот процесс происходит, если в раствор продувать, например, углекислый газ (реакция 2) или просто прилить раствор кислоты (реакция 3)» С этими словами, учитель перелил немного раствора **Б** в пробирку и добавил несколько капель разбавленной серной кислоты – цвет раствора изменился на фиолетовый, такой же, как и раствор вещества **В**.



«В веществе **В** степень окисления металла **М** максимальная, поэтому в промышленности его получают обычно, продувая хлор в раствор соединения **Б** (реакция 4). Подобно **Б**, вещество **В** обладает сильными окислительными свойствами (особенно в кислой среде), а химики его прозвали **В** "хамелеон". Учитель добавил несколько капель раствора серной кислоты и немного раствора сульфида калия к раствору **В**, в результате чего он обесцветился (реакция 5).

«Мы получили раствор соединения **Г**. Если к нему добавить избыток сульфида калия, то образуется осадок **Д** светло-розового цвета (реакция 6). Интересно, что при сплавлении металла **М** с серой тоже образуется **Д**, но зеленого цвета (реакция 7)».

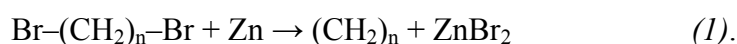
1. Определите металл **М** и вещества **А–Д**



2. Напишите уравнения реакций, обозначенные в тексте номерами 1–7.
3. Как называется минерал **X**, основным компонентом которого является оксид **A**?
4. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся реакции 2 и 3?
5. Учитель забыл рассказать про реакцию **A**→**M**. Приведите ее уравнение. Как называется такой способ получения чистых металлов?
6. Почему **B** называют «хамелеоном»? Приведите уравнения реакций **B** с сульфитом калия в кислой ( $H_2SO_4$ ), нейтральной и сильнощелочной (KOH) средах (три уравнения) и опишите наблюдаемые изменения
7. Учитель назвал **B** сильным окислителем. Приведите уравнение реакции **B** с сульфитом калия в сернокислой среде.

### Задача 10-4

Для синтеза карбоциклических соединений нередко используется дегалогенирование  $\alpha,\omega$ -дигалогенидов под действием металла, например:



В этой реакции для одной и той же концентрации дибромида выход циклоалкана зависит от:

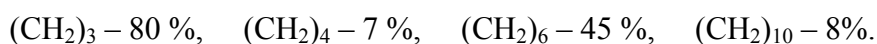
- a) величины напряжения в образующемся цикле;
- b) вероятности сближения реакционных концов дибромида для циклизации.

В отличие от циклогексана, для которого энергия напряжения равна 0, большинство циклоалканов характеризуются той или иной энергией напряжения. Ниже приведены величины энергии напряжения (ккал/моль) на одну  $CH_2$  группу для циклопропана, циклобутана и циклодекана:

**1,2; 6,5; 9,2**

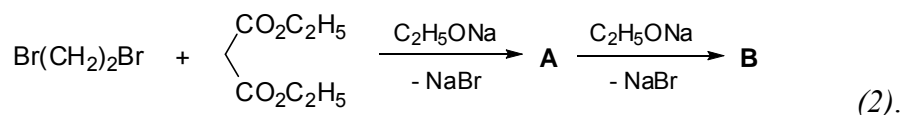
1. Соотнесите величины энергии напряжения с соответствующим циклоалканом.

Выходы циклоалканов по реакции 1 составляют:



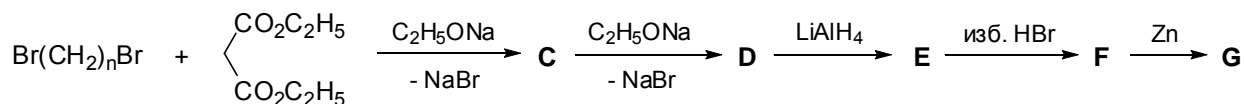
2. Укажите, какой из факторов (**a** или **b**) оказывает решающее влияние на выход продукта для синтеза каждого из следующих углеводородов: циклопропана, циклобутана и циклодекана.

Другой популярный способ получения циклических соединений – синтез с использованием малонового эфира, например:



3. Напишите структурные формулы **A** и **B**.

Реакции 1 и 2 были использованы в синтезе углеводорода **G**.



4. Напишите структурные формулы соединений **C–G** и укажите значение  $n$ , учитывая, что соединение **G** содержит три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1.

### Задача 10-5

Юные химики Коля и Таня получали диоксид азота. Для этого они растворили кусочки меди в концентрированной азотной кислоте. Собрав выделившийся газ, они решили измерить его плотность. Оказалось, что при температуре 25.0 °C и давлении 1.00 бар плотность газа равна 3.130 г/л.

– Странно, – сказал Коля, задумчиво глядя то на калькулятор, то на колбу с газом.

– Что странно? – не поняла Таня.

– Плотность не сходится, – ответил Коля.

– С чем не сходится? – заинтересовалась Таня.

– С плотностью  $\text{NO}_2$ , – ответил Коля.

– А почему? – предсказуемо спросила Таня.

– То-то и оно – почему, – буркнул в ответ Коля.

– А может, мы газ плохо высушили? – предположила Таня.

– Во-первых, газ мы высушили хорошо, – ответил Коля. – А во-вторых, если бы в нём и была вода, это всё равно не помогло бы.

– А может, он с чем-то прореагировал? – не унималась Таня.

– Вот это, пожалуй, уже разумная мысль, – одобрительно посмотрев на Таню, сказал Коля.

– Вот только с чем?

– А давай мы его нагреем, чтобы реакция лучше пошла, – предложила Таня.

– Что значит лучше? – возразил Коля, но газ нагреть согласился.

К удивлению Коли и восторгу Тани, оказалось, что при температуре 35.0 °C и давлении 1.00 бар плотность газа стала равна 2.840 г/л.

– Ну вот, теперь вообще ничего не понятно, – сконфуженно признался Коля.

– А может...? – не сдавалась Таня.

– Не может, – подражая киноактёру, сказал Коля. – И вообще, хватит гадать. Давай просто посоветуемся с классиками, – предложил он, снимая с полки учебник. Через минуту друзья уже читали о свойствах  $\text{NO}_2$ .

– Ну вот, теперь всё ясно, – удовлетворённо произнёс Коля. Вот какая реакция протекает в колбе.

– Значит, мы зря плотность мерили? – обиделась Таня. – Ведь мы уже и так знаем, какие вещества содержатся в газе.

– Почему же зря? – возразил Коля. Зато теперь мы можем рассчитать состав газа и даже константу равновесия этой реакции.

– И нагревали тоже не зря? – попробовала съехидничать Таня.

– Конечно, не зря, – веско ответил Коля. С помощью этих данных мы можем рассчитать значения стандартных  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  этой реакции. – Вот, смотри и учись. И Коля начал уверенно заполнять лист бумаги формулами и расчётами.

– Коленька, какой же ты умный! – восторженно воскликнула Таня.

– Спасибо. Я это знаю, – скромно ответил Коля.

### **Вопросы**

1. Почему Коля сказал, что плотность газа не сходится с плотностью  $\text{NO}_2$ ? Какова должна была бы быть плотность  $\text{NO}_2$  при указанных условиях?

2. Почему Коля сказал, что если бы в газе была вода, это всё равно не помогло бы? Какова была бы (качественно) плотность  $\text{NO}_2$ , если бы в нём содержался водяной пар?

3. Какая реакция протекает в колбе? С чем реагирует  $\text{NO}_2$ ?

4. Вслед за Колей и Таней рассчитайте состав газа в колбе (в мольных долях), парциальные давления веществ и константы равновесия протекающей реакции при двух указанных температурах. Коля рекомендует рассчитывать константы равновесия, выраженные через парциальные давления веществ (в барах).

5. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса протекающей реакции при двух указанных температурах. Коля рекомендует воспользоваться для этого формулой  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$  и взять значения констант, рассчитанные в предыдущем вопросе.

6. Не проводя расчётов, объясните, какой знак имеют стандартные  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  протекающей реакции (то есть укажите  $\Delta H^\circ > 0$ ,  $\Delta H^\circ < 0$  или  $\Delta H^\circ = 0$ , и, соответственно,  $\Delta S^\circ > 0$ ,  $\Delta S^\circ < 0$  или  $\Delta S^\circ = 0$ ). Вслед за Колей и Таней рассчитайте значения стандартных

$\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  протекающей реакции (считайте, что они не зависят от температуры). Коля рекомендует воспользоваться для этого формулой  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ .

## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1

#### «Минерал-цветок, крокус седого Урала»

*"Цвет утренней зари, или Авроры. Желтовато-красный, состоящий из смеси багряно-красного и оранжевого... Этот цвет свойствен красной свинцовой руде из Сибири."*

*А.Г. Вернер (1749-1817),  
знаменитый немецкий геолог и минералог*

Березовские золотые рудники, находящиеся неподалеку от Екатеринбурга, прославились на весь мир как место первой находки минерала крокоита, образующего красивые красно-оранжевые полупрозрачные кристаллы с сильным алмазным блеском.

Первое научное описание «сибирского красного свинца» (так тогда назывался крокоит) сделал в 1766 г. И. Г. Леман. Для изучения химического состава он обрабатывал минерал азотной [реакция 1], серной [2] и соляной [3] кислотами. При этом наблюдался красно-оранжевый цвет раствора в первом и во втором случаях, и «изящнейший зеленый изумрудный цвет» в третьем. В первом случае минерал растворился полностью, а во втором и третьем остался «чистейший белый осадок».

В 1797 г. французский химик Луи Никола Вокелен установил, что крокоит содержит новый химический элемент. При кипячении растертого в желтый порошок минерала с углекислым калием [4], он получил белый осадок и желтый раствор, содержащий калиевую соль неизвестной тогда кислоты. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему хлорноокислой ртути [5] и желтый осадок - при добавлении азотнокислого свинца [6]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова желтый раствор становится зеленым [7].

Обработав минерал соляной кислотой [8], он отделил белый осадок, а образовавшийся красно-оранжевый раствор выпарил досуха, получив красные кристаллы. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель. После сильного нагревания [9] тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся металлических иголок, весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы. Эти иголки и были новым металлом **М**, приоритет открытия которого принадлежит Вокелену.

С концентрированной серной и азотной кислотами **М** не реагирует, а в разбавленной соляной кислоте растворяется. Если это растворение проводить без доступа воздуха [10], то полученные растворы имеют сине-голубой цвет, а если на воздухе [11], то зеленый. Из зеленого раствора можно получить синий, если добавить к нему цинковой

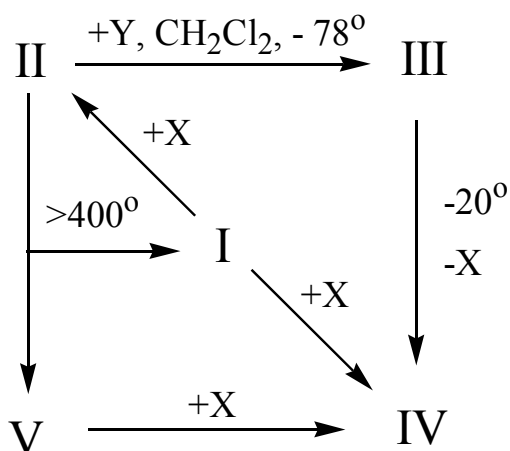
пыли [12]. При добавлении к зеленому раствору избытка щелочи [13] цвет раствора становится более ярким. Полученный ярко-зеленый раствор становится желтым, если добавить в него окислитель (например, бром) [14].

### Задания.

1. Назовите металл, открытый Вокеленом. Что Вы знаете о происхождении его названия?
2. Установите состав крокоита ( $\omega_{\text{M}} = 16,1\%$ ;  $\omega_{\text{O}} = 19,8\%$ ) и дайте химическое название этому веществу.
3. Напишите уравнения реакций [1-14].
4. Как Вы думаете, кто из испытателей (Леман или Вокелен) растворял крокоит в значительно более концентрированной соляной кислоте? Поясните свой ответ.

### Задача 11-2

Ниже приведена схема превращений веществ I – V, содержащих в своём составе элемент Z.



Сведения о бинарных соединениях II-V

	$\omega_{\text{Z}}(\%)$	$T_{\text{пл.}}^\circ\text{C}$
II	56,36	23,8
III	30,10	-35,разл
IV	43,66	340
V	49,21	180, возг

1. Расшифруйте схему превращений. Определите неизвестные вещества X, Y, Z, I – V (обоснуйте ваш выбор) и напишите уравнения реакций (6 реакций).

2. Что представляет собой вещество I? Изобразите строение молекул из которых построены вещества – I – V.

3. Как обычно создается в лабораторных условиях температура, при которой происходит превращение II в III?

### Задача 11-3

При нагревании легколетучего индивидуального соединения **A** в запаянной ампуле с иодистоводородной кислотой образовалась несмешивающаяся с водой жидкость **B**. Ее аккуратно отделили от всех непрореагировавших веществ, осушили и определили, что содержание иода в ней составляет 85.2 % по массе. Жидкость **B** прокипятили с избытком водного раствора гидрокарбоната калия до образования однородного раствора, из которого удалось полностью выделить жидкость **C**, не содержащую неорганических продуктов. При сжигании 773 мг жидкости **C** в избытке кислорода образовалось *только* 1,31 мг углекислого газа и 892 мг воды.

1. Установите молекулярную формулу вещества **A**.

2. Приведите структурную формулу соединения **A**. Каков состав жидкостей **B** и **C**? Напишите уравнения описанных в условии задания реакций.

3. Изобразите структурные формулы всех изомерных ароматических (но не гетероароматических) соединений состава  $C_7H_8O$ . Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при взаимодействии этих соединений с иодистоводородной кислотой. Если с каким-либо изомером при этом никаких изменений происходить не будет, отметьте это.

Считайте, что все реакции протекают на 100%, а продукты выделяются количественно.

### Задача 11-4

#### Задача 11-4

В 2013 году исполнилось 240 лет с момента открытия мочевины французским химиком Илером Мареном Руэлем. Позже, через 55 лет, ученику Берцелиуса Фридриху Вёлеру впервые удалось синтезировать мочевину из неорганических веществ, тем самым поколебав виталистическое учение, господствовавшее в химии в первой половине XIX века. Мочевина – стабильное природное соединение. Однако она медленно гидролизуеться в водных растворах при комнатной температуре и нейтральном значении pH.

1. Запишите уравнение гидролиза мочевины при нормальных условиях.

В живых организмах гидролиз мочевины катализирует фермент уреазы. В таблице приведены данные о количестве продукта гидролиза в определенный момент времени с начала реакции.

Время, мин	0	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	20	50	150
С продукта, М (-ферм)	0	$3,38 \cdot 10^{-14}$	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
С продукта, М (+ферм)	0	0,197	0,722	0,76	0,76	0,76

(верхняя строчка – без фермента, нижняя строчка – в присутствии уреазы)

2. Исходя из данных по накоплению продукта, приведенных в таблице, определите:

а) константу скорости реакции гидролиза мочевины (исходная концентрация 0,38 М) в отсутствие и присутствии уреазы при комнатной температуре (300 К) и pH 7;

б) время полупревращения (то есть время, в течение которого реакция пройдет на 50%) для ферментативной и самопроизвольной реакции.

в) продукт реакции, данные для которого приведены в таблице.

Мочевина – крупнотоннажный продукт, в основном используется как азотное удобрение. В промышленности мочевины синтезируют из аммиака и углекислого газа. При этом возникает проблема очистки сточных вод от остаточных количеств мочевины. Скорость самопроизвольного гидролиза недостаточна для технологического процесса, и одним из путей увеличения скорости является добавление катализатора, например  $ZrO_2$  или  $TiO_2$ . Реакция идет при нагревании, с промежуточной изомеризацией мочевины и образованием тех же конечных продуктов, что и при самопроизвольном гидролизе.

3. а) Запишите поэтапно уравнения реакций синтеза мочевины, используемого в промышленности.

б) Запишите уравнения реакций гидролиза мочевины при нагревании в присутствии катализатора.

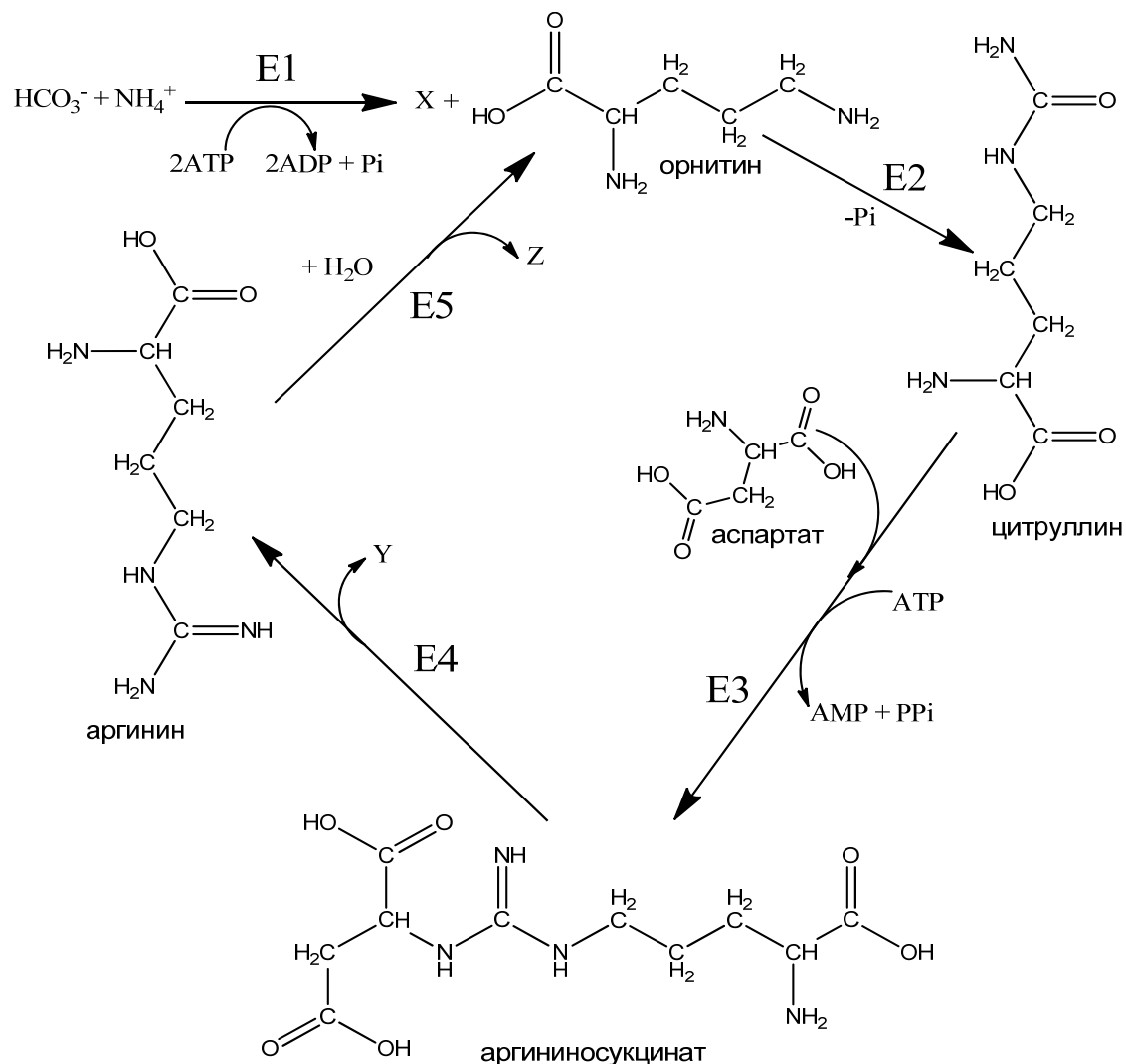
в) Рассчитайте, как изменяется энергия активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической, если константа скорости меняется на 6 порядков, а

предэкспоненциальные множители одинаковые. Уравнение Аррениуса  $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$   
 $T = 300\text{K}$ .

Мочевина в организме большинства млекопитающих, включая человека, получается в результате работы ферментов орнитинового цикла (цикл Кребса-Хензелейта). Данный цикл представляет собой последовательность ферментативных реакций, в результате которых происходит ассимиляция  $NH_3$  (в виде  $NH_4^+$ ) и синтез



мочевины, которая выводится из организма. Орнитиновый цикл включает пять реакций, каждая из которых катализируется отдельным ферментом (E1-E5). Ниже приведена схема превращений, происходящих в орнитиновом цикле.  $Pi$  – остаток фосфорной кислоты.



4. а) Изобразите структуры веществ **X**, **Y**, **Z**.

б) Из какой из исходных молекул берется углерод, который входит в состав мочевины?

5. Для определения мочевины в физиологических жидкостях длительное время использовался диацетилмонооксим, который в кислом водном растворе с мочевиной образует окрашенное соединение, содержащее гетероцикл. Процесс протекает в две стадии. Запишите уравнения происходящих реакций.

### Задача 11-5

#### Борьба с вирусом

В лаборатории исследовали кинетику двух сложных реакций:

1) последовательных:  $A \rightarrow B \rightarrow D$ ;

2) параллельных:  $A \rightarrow B, A \rightarrow D$ .

Известно, что каждая стадия имеет первый порядок, константы скорости могут различаться.

В компьютер, хранящий результаты экспериментов, попал вирус и уничтожил часть данных. Неизвестно даже, к какому опыту какая таблица относится. Восстановите кинетические данные, заполнив все пустые места в сохранившихся таблицах. Укажите, какому механизму соответствует каждая таблица. Определите период полураспада вещества А в каждом случае.

Напомним, что в элементарной реакции первого порядка  $A \rightarrow P$  зависимость концентрации реагента от времени имеет вид:  $\ln c_A(t) = \ln c_A(0) - kt$ . Такая же зависимость выполняется и в том случае, если А вступает в параллельные реакции первого порядка.

Разумеется, **решение надо аргументировать, хотя бы кратко – с помощью расчётов и/или качественных соображений**. Если не сможете заполнить все таблицы, постарайтесь восстановить хотя бы часть данных.

Механизм:						
$t$ , мин	0	10	20	30	$\infty$	
$c(A)$ , М	1		0,25			
$c(B)$ , М	0	0,3			0,6	
$c(D)$ , М	0		0,3			

Механизм:						
$t$ , мин	0	10	20	30	$\infty$	
$c(A)$ , М	1	0,25				
$c(B)$ , М	0		0,375			
$c(D)$ , М	0	0,25		0,766		