

Константы

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

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

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



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2022-2023).

Официальный комплект заданий 11-класса.

Регламент олимпиады:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Задача №1. Разогрев

1.1	Всего	Вес(%)
17	17	5

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

Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы

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

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

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

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

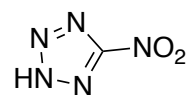


Рис. 1: 5-нитротетразол

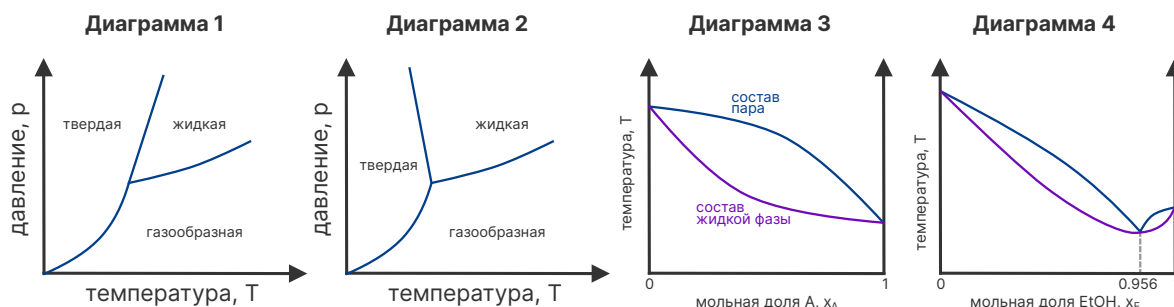
4. Определите формулу **Д**, если он образует кристаллическую решетку, объём элементарной ячейки равен 624.71 \AA^3 , $\rho(\text{Д}) = 2.123 \text{ г см}^{-3}$, а каждая ячейка содержит 2 формульные единицы **Д**.
5. Известно, что бидентатный лиганд в **Д** координируется таким образом, что не образуется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

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

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

Задача №3. Блиц физхимика

3.1	3.2	3.3	Всего	Вес(%)
4	2	4	10	5



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

Задача №4. Намешали

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

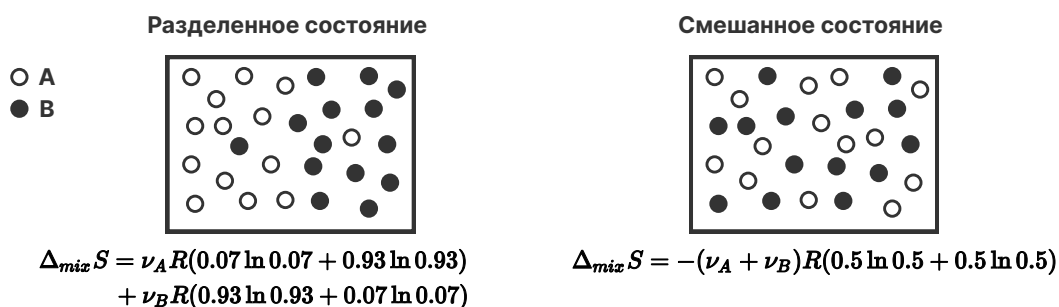
В этой задаче мы будем изучать термодинамические эффекты смешения двух жидкостей. Если смешать v_A моль А с v_B моль В, изменение энтропии составит (где $n = v_A + v_B$, а χ_A, χ_B - мольные доли А и В):

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

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

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

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



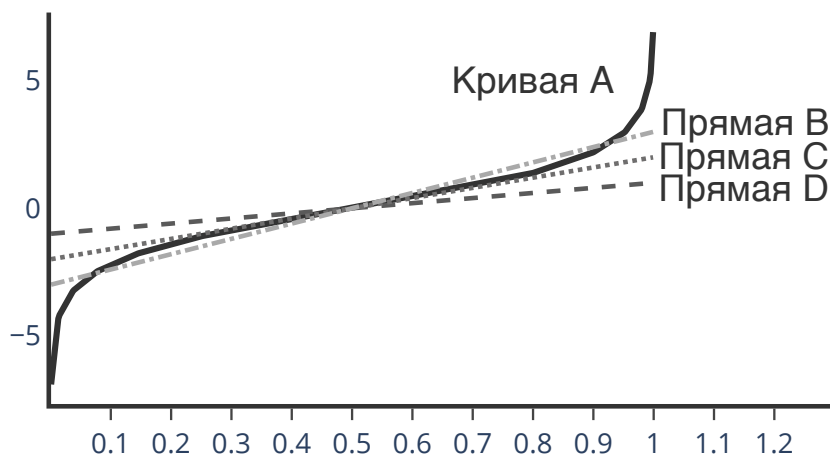
4. Уравнение (1) позволяет объяснить почему происходит диффузия. Процесс диффузии можно смоделировать как переход из разделенного состояния (см. рис. выше) в смешанное. Покажите, что процесс для конфигураций на рис. выше (т.е. используя предоставленные выражения для $\Delta_{mix}S$) является спонтанным.

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

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

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

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



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

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

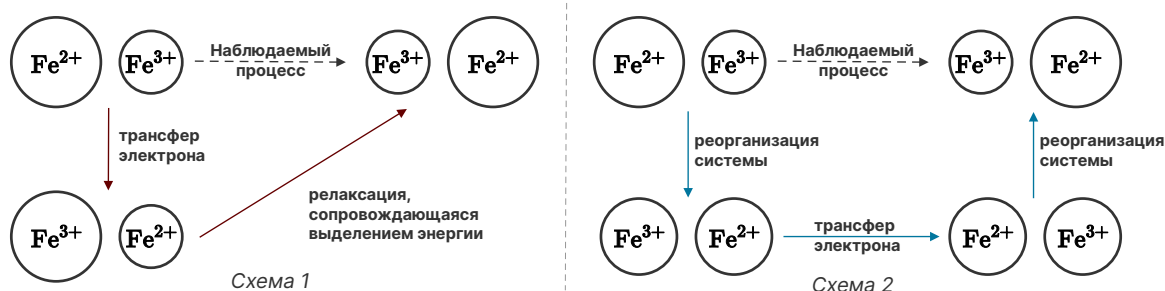
участков живых клеток, в которых происходит разделение фаз жидкость-жидкость. К безмембранным органеллам, например, относятся ядрышко, Р-тела и Р-гранулы, которые играют важную роль в трансляции и транскрипции.

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

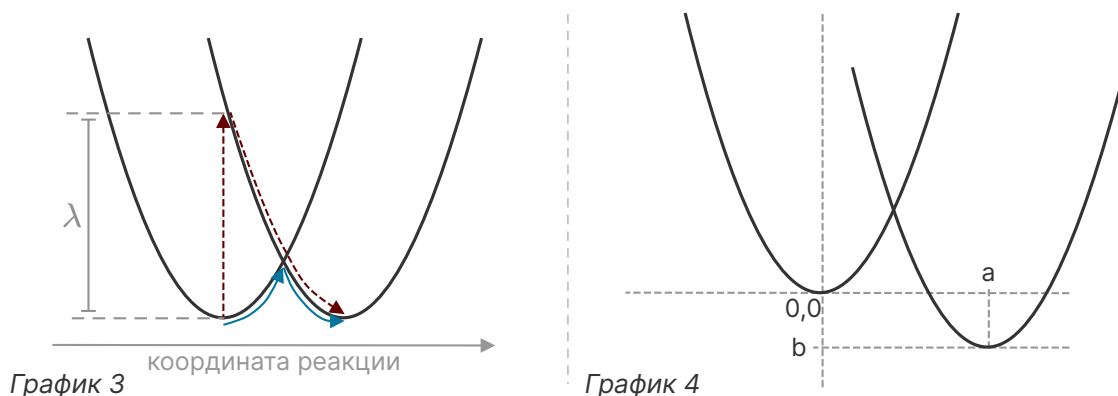
Задача №5. Геометрия Нобелевской премии

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

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



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



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

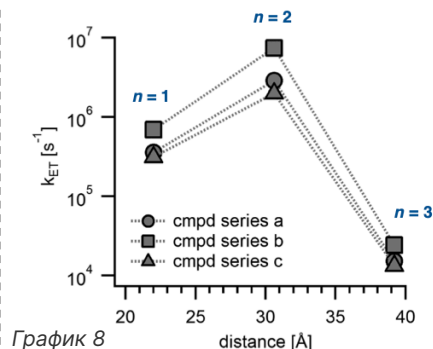
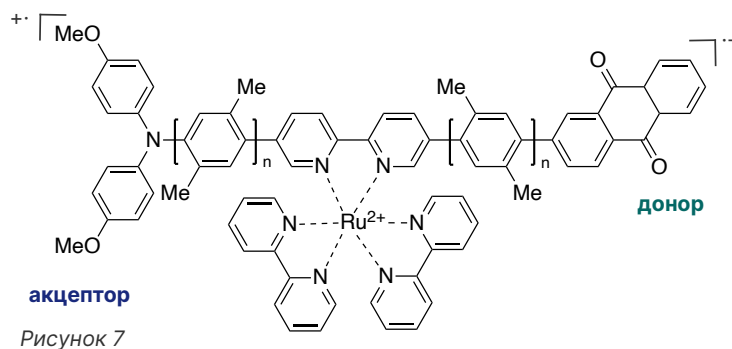
- Полученное вами выражение для ΔG^\ddagger является основой теории Маркуса, разработанной Рудольфом Маркусом в 1956 году. Если варьировать ΔG° при фиксированной λ можно получить три параболы: А, В и С (схема 5). При сравнительно небольших (но отрицательных) $\Delta G^\circ > -\lambda$ (парабола А),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



A1



- gazcho.kz | gazolymp.kz



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

Задача №6. Кинетические модели

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Бес(%)
1	1	1	5	8	16	11

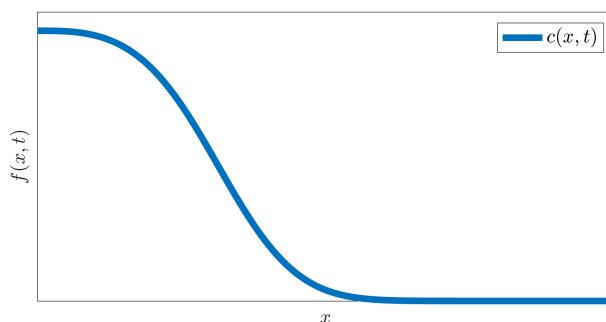
Проблема многих юных химиков заключается в суждении, что кинетические уравнения реакций описывают лишь процессы, где одни вещества превращаются в другие. Однако химические реакции это лишь частный случай применения систем из дифференциальных уравнений, которые способны аналитически описывать любую динамическую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

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

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

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

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



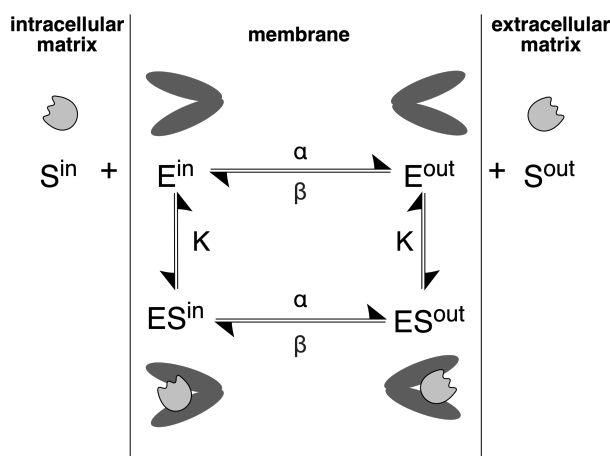
Некоторые системы настолько малы, что для них применимо квазистационарное приближение (steady state approximation), что подразумевает, что поток диффузии $\phi(x, t)$ принимается как постоянная величина. Примером такой системы может служить клеточная мембрана. Для простоты расчетов мы с Вами продолжим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

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

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

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

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



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

При этом соблюдаются следующие равновесия:

- Уравнение материального баланса может быть выражено следующим образом:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Задача №7. Титруй железо пока ...

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

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

Часть 1. Качественный анализ

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

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

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

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

Часть 2. Количественный анализ.

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

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

Стандартные электродные потенциалы E° (В):

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

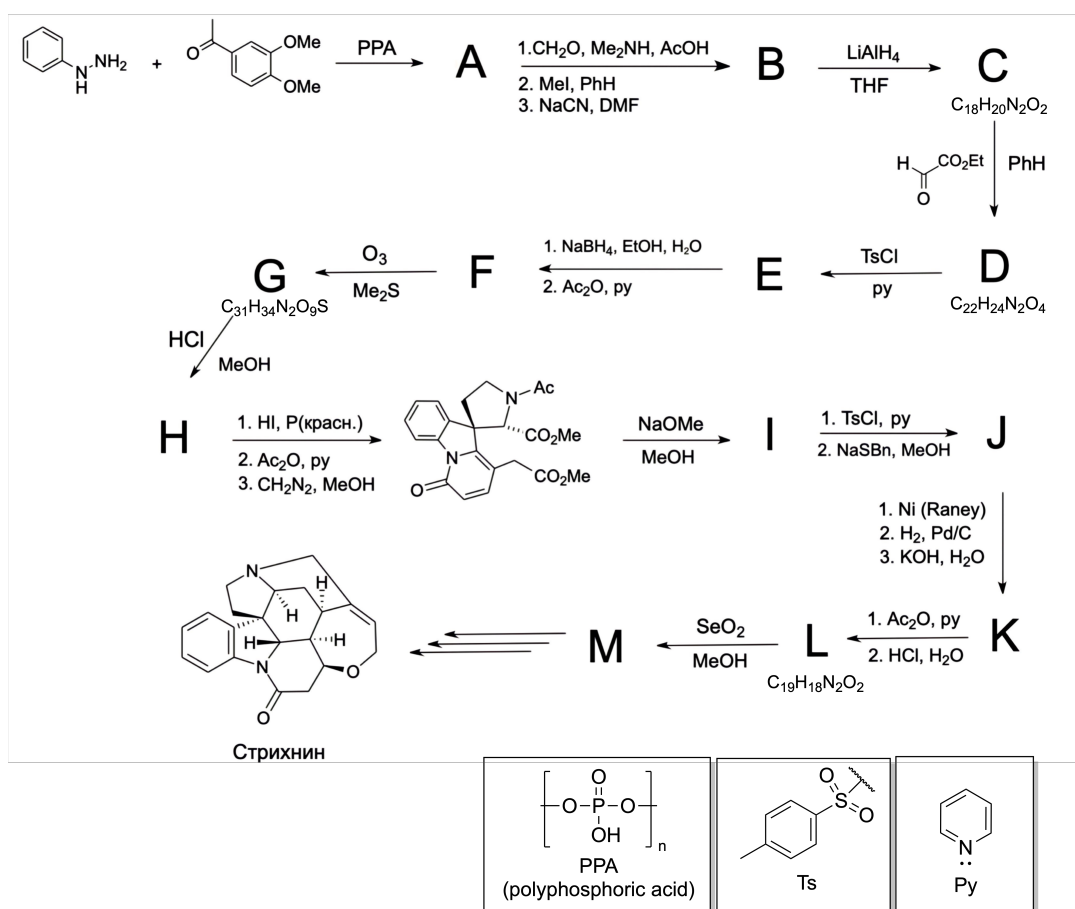
1. Установите **элементный** состав надосадочных жидкостей (1) – (2) и осадков 1 – 5. Кислород, азот, водород, хлор и другие элементы, не имеющие отношение к **X**, **Y**, **Z**, **G**, **A** и **B**, в надосадочных жидкостях учитывать не нужно! Внимание! Без достаточного объяснения

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

Задача №8. Что убило Александра Македонского?

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

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

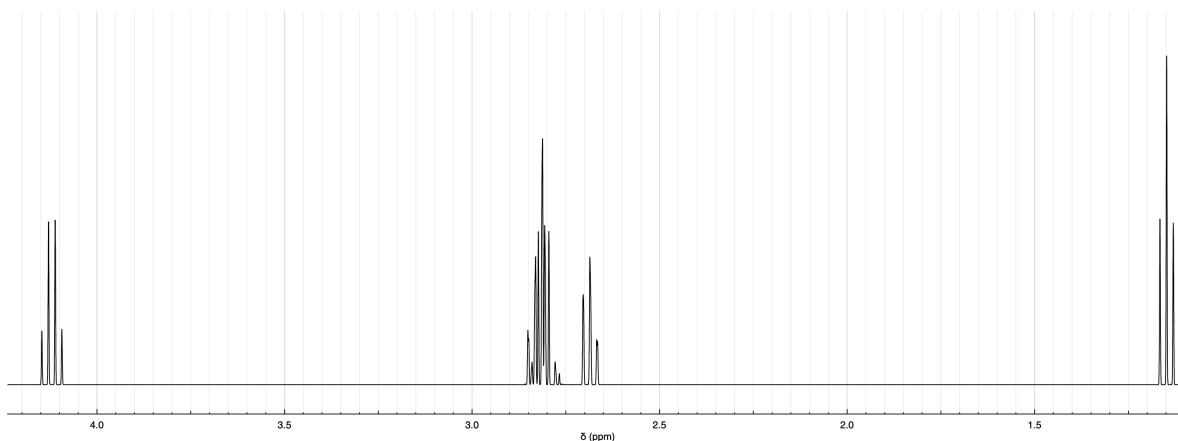


Примечания:

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

1. Расшифруйте структуры **A-M**.

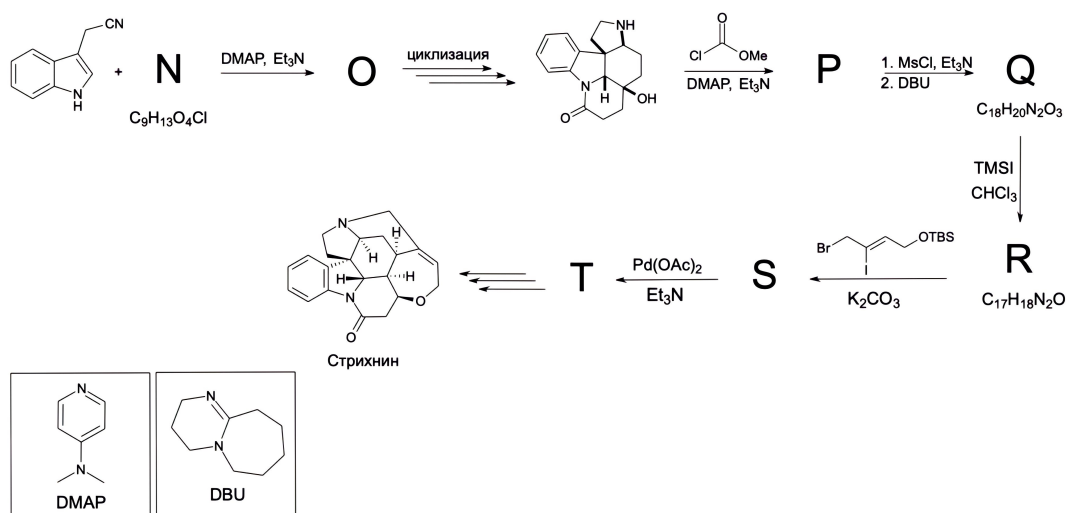
Полный синтез стрихнина Вудвардом состоит из 29 последовательных стадий, часть которых мы рассмотрели в схеме выше. Однако, с 1954 года химики начали предлагать другие более короткие пути синтеза этой молекулы. Таким образом, один из современных подходов продемонстрировал Ганс Райсег в 2010 году, предложив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



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

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

Синтез стрихнина по Райсегу представлен ниже:



- Расшифруйте структуры O-T.