

# ТРЕНИРОВОЧНЫЕ ЗАДАЧИ



36 Международная Химическая Олимпиада

18-27 июля 2004

Киль

Германия

Copyright © 2004

36 Международная Химическая Олимпиада

Перевод на русский язык:

**В. В. Еремин** (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
[vadim@educ.chem.msu.ru](mailto:vadim@educ.chem.msu.ru))

**В. Н. Хвалюк** (Белорусский государственный университет, [khvalyuk@bsu.by](mailto:khvalyuk@bsu.by))

**Ю. В. Холин** (Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,  
[kholin@univer.kharkov.ua](mailto:kholin@univer.kharkov.ua))

Все материалы Олимпиады на английском языке представлены на сайте

<http://www.icho.de>

## Программа Международной Олимпиады по Химии

**Уровень 1:** эти темы включены в подавляющее большинство школьных программ и не должны быть указаны в тренировочном комплекте.

**Уровень 2:** эти темы включены во многие школьные программы и могут быть использованы без указания в тренировочном комплекте.

**Уровень 3:** эти темы не включены в большинство школьных программ и могут быть использованы только при условии, что соответствующие примеры приведены в тренировочном комплекте.

### 1. СТРОЕНИЕ АТОМА

<b><u>1.1. Введение</u></b>		1.2.5 Простейшее уравнение Шредингера	3
1.1.1	Подсчет числа нуклонов	1	
1.1.2	Изотопы	1	
<b><u>1.2. Атом водорода</u></b>		1.2.6 Квадрат модуля волновой функции и вероятность	3
1.2.1	Понятие об уровнях энергии	1	
1.2.2	Форма s-орбиталей	1	
1.2.3	Форма и ориентация p-орбиталей	1	
1.2.4	Форма и ориентация d-орбиталей	3	
		1.2.7 Квантовые числа $n, l, m_l$	3
		<b><u>1.3. Радиоактивность</u></b>	
		1.3.1 Типы радиоактивности	1
		1.3.2 Радиоактивный распад	1
		1.3.3 Ядерные реакции	2

### 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

<b><u>2.1. Теория ОЭПВО – структуры с</u></b>		<b><u>2.4. Теория молекулярных орбиталей</u></b>	
2.1.1	четырьмя или менее электронными парами центрального атома	1	
2.1.2	центральным атомом, нарушающим "правило октета"	3	
<b><u>2.2. Делокализация и резонанс</u></b>		3	
<b><u>2.3. Теория гибридизации орбиталей</u></b>		3	
2.4.1	Диаграмма молекулярных орбиталей: молекула $H_2$	3	
2.4.2	Диаграмма молекулярных орбиталей: молекулы $N_2$ и $O_2$	3	
2.4.3	Порядок связи в $O_2, O_2^+, O_2^-$	3	
2.4.4	Неспаренные электроны и парамагнетизм	3	

### 3. ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

3.1.1	Нахождение коэффициентов	1	
3.1.2	Стехиометрические расчеты	1	
3.1.3	Массовые, объемные соотношения	1	
3.1.4	Эмпирическая формула	1	
3.1.5	Число Авогадро	1	
3.1.6	Расчет концентраций	1	

### 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЕ

<b><u>4.1. Электронные конфигурации</u></b>		<b><u>4.4. Первая энергия ионизации</u></b>	
4.1.1	Принцип запрета Паули	1	
4.1.2	Правило Хунда	1	
4.1.3	Элементы главных подгрупп	1	
4.1.4	Переходные металлы	1	
4.1.5	Лантаниды и актиниды	3	
<b><u>4.2. Электроотрицательность</u></b>		1	
<b><u>4.3. Сродство к электрону</u></b>		2	
		<b><u>4.5. Радиусы атомов</u></b>	
		<b><u>4.6. Радиусы ионов</u></b>	
		<b><u>4.7. Высшая степень окисления</u></b>	

### 5. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<b><u>5.1. Введение</u></b>		5.1.1.1	Температура плавления	1
5.1.1	Закономерности в физических свойствах (главные подгруппы)	5.1.1.2	Температура кипения	1
		5.1.1.3	Металлические свойства	1

## 6

5.1.1.4	Магнитные свойства	3
5.1.1.5	Электропроводность	2
5.1.2	Степень окисления	1
5.1.3	Номенклатура	
5.1.3.1	Соединения главных подгрупп	1
5.1.3.2	Соединения переходных металлов	1
5.1.3.3	Простые комплексы металлов	3

### 5.2. Группы 1 и 2

5.2.1	Тенденции в реакционной способности (более тяжелые элементы более реакционноспособны)	1
5.2.2	Продукты реакций	
5.2.2.1	с водой	1
5.2.2.2	с галогенами	1
5.2.2.3	с кислородом	2
5.2.3	Основность оксидов	1
5.2.4	Свойства гидридов	3
5.2.5	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3

### 5.3. Группы 13-18 и водород

5.3.1	Бинарные молекулярные соединения водорода	
5.3.1.1	Формулы	1
5.3.1.2	Кислотно-основные свойства $\text{CH}_4$ , $\text{NH}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{S}$	1
5.3.1.3	Другие свойства	3
5.3.2	Группа 13	
5.3.2.1	Степень окисления бора и алюминия в оксидах и хлоридах равна +3	1
5.3.2.2	Кислотно-основные свойства оксида и гидроксида алюминия	2
5.3.2.3	Реакция оксида бора(III) с водой	3
5.3.2.4	Реакция хлорида бора(III) с водой	3
5.3.2.5	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3.3	Группа 14	
5.3.3.1	Степень окисления кремния в его оксиде и хлориде равна +4	1
5.3.3.2	Степени окисления +2 и +4 для углерода, олова и свинца, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства оксидов и хлоридов	2
5.3.3.3	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3.4	Группа 15	
5.3.4.1	Оксид и хлорид фосфора(V), их реакции с водой	2
5.3.4.2	Оксид и хлорид фосфора(III), их реакции с водой	2
5.3.4.3	Оксиды азота	
	а) Реакция $\text{NO}$ и $\text{O}_2$ с образованием $\text{NO}_2$	1
	б) Димеризация $\text{NO}_2$	1

	в) Реакция $\text{NO}_2$ с водой	1
5.3.4.4	Окислительно-восстановительные свойства	
	а) $\text{HNO}_3$ и нитратов	1
	б) $\text{HNO}_2$ и $\text{NH}_2\text{NH}_2$	3
5.3.4.5	$\text{Bi}(+5)$ и $\text{Bi}(+3)$	3
5.3.4.6	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3.5	Группа 16	
5.3.5.1	Степени окисления серы +4 и +6, реакции оксидов с водой, свойства кислот	1
5.3.5.2	Реакция тиосульфата с $\text{I}_2$	3
5.3.5.3	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3.6	Группа 17 (галогены)	
5.3.6.1	Реакционная способность и сила окислителей убывают от $\text{F}_2$ к $\text{I}_2$	1
5.3.6.2	Кислотно-основные свойства галогеноводородов	1
5.3.6.3	Степень окисления фтора в его соединениях равна -1	1
5.3.6.4	Степени окисления хлора: -1, +1, +3, +5, +7	1
5.3.6.5	Моноядерные оксоанионы хлора	2
5.3.6.6	Реакции галогенов с водой	3
5.3.6.7	Реакции $\text{Cl}_2\text{O}$ и $\text{Cl}_2\text{O}_7$ с водой	3
5.3.6.8	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3
5.3.7	Группа 18	3

### 5.4. Переходные элементы

5.4.1	Характерные степени окисления переходных металлов: $\text{Cr}(+2)$ , $\text{Cr}(+3)$ , $\text{Mn}(+2)$ , $\text{Mn}(+4)$ , $\text{Mn}(+7)$ , $\text{Ag}(+1)$ , $\text{Fe}(+2)$ , $\text{Fe}(+3)$ , $\text{Co}(+2)$ , $\text{Zn}(+2)$ , $\text{Hg}(+1)$ , $\text{Hg}(+2)$ , $\text{Cu}(+1)$ , $\text{Cu}(+2)$ , $\text{Ni}(+2)$	1
5.4.2	Цвета перечисленных ионов в водных растворах	2
5.4.3	$\text{Cr}$ , $\text{Mn}$ , $\text{Fe}$ , $\text{Co}$ , $\text{Ni}$ , $\text{Zn}$ растворяются в разбавленной $\text{HCl}$ , а $\text{Cu}$ , $\text{Ag}$ , $\text{Hg}$ – нет	2
5.4.4	Продукты растворения – катионы $\text{M}^{2+}$	2
5.4.5	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерные, а другие оксиды и гидроксиды $\text{M}^{2+}$ – имеют основной характер	2
5.4.6	$\text{MnO}_4^-$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – сильные окислители в кислой среде	1
5.4.7	Продукты восстановления $\text{MnO}_4^-$ в зависимости от pH	2
5.4.8	Взаимные переходы между $\text{CrO}_4^{2-}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3
5.4.9	Другие соединения, их свойства и степени окисления	3

### 5.5. Лантаниды и актиниды

3

## **5.6. Химия координационных соединений, включая стереохимию**

5.6.1	Определение координационного числа	1
5.6.2	Составление уравнений комплексообразования по заданным формулам комплексов	1
5.6.3	Формулы типичных комплексных ионов	
5.6.3.1	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	1
5.6.3.2	$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$	3
5.6.3.3	$\text{FeSCN}^{2+}$	3
5.6.3.4	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	1
5.6.3.5	Другие комплексные ионы	3

5.6.4	Теория кристаллического поля (термы $e_g$ и $t_{2g}$ , высоко- и низко-спиновые комплексы)	3
5.6.5	Сtereoхимия комплексов	3
5.6.5.1	<i>цис</i> и <i>транс</i>	3
5.6.5.2	энантиомеры	3

## **5.7. Некоторые промышленные процессы**

5.7.1	Получение $\text{H}_2\text{SO}_4$	1
5.7.2	Получение $\text{NH}_3$	1
5.7.3	Получение $\text{Na}_2\text{CO}_3$	2
5.7.4	Получение $\text{Cl}_2$ и $\text{NaOH}$	2
5.7.5	Получение $\text{HNO}_3$	2

## 6. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### **6.1. Газы**

6.1.1	Уравнение идеального газа	1
6.1.2	Уравнение Ван-дер-Ваальса	3
6.1.3	Определение парциального давления	2
6.1.4	Закон Дальтона	3

### **6.2. Термодинамика**

6.2.1	Первый закон	
6.2.1.1	Понятие системы и окружающей среды	2
6.2.1.2	Энергия, теплота и работа	2
6.2.2	Энтальпия	
6.2.2.1	Связь между внутренней энергией и энтальпией	3
6.2.2.2	Определение теплоемкости	2
6.2.2.3	Разность между $C_p$ и $C_V$ (только для идеального газа)	3
6.2.2.4	Энтальпия – функция состояния (закон Гесса)	2
6.2.2.5	Цикл Борна-Габер для ионных соединений	3
6.2.2.6	Стандартная энтальпия образования	2
6.2.2.7	Энтальпия растворения и сольватации	3
6.2.2.8	Энергия связи (определение и использование)	2
6.2.3	Второй закон (энтропия и энергия Гиббса)	
6.2.3.1	Определение энтропии ( $\delta Q/T$ )	3
6.2.3.2	Энтропия и беспорядок	2
6.2.3.3	Статистическое определение энтропии ( $S = k \ln W$ )	3
6.2.3.4	Определение энергии Гиббса ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )	3
6.2.3.5	Использование $\Delta G$ для определения направления реакции	3
6.2.3.6	Связь между $\Delta G^\circ$ и константой равновесия $K$	3

### **6.3. Равновесие**

6.3.1	Кислота-основание	
-------	-------------------	--

6.3.1.1	Определение кислот и оснований по Аррениусу	1
6.3.1.2	Определение кислот и оснований по Бренстеду-Лоури	1
6.3.1.3	Сопряженные кислоты и основания	1
6.3.1.4	Определение pH	1
6.3.1.5	Ионное произведение воды $K_w$	1
6.3.1.6	$K_a$ и $K_b$ – меры кислотности и основности	1
6.3.1.7	Кислотность и основность ионов	1
6.3.1.8	Расчет pH из $K_a$ (для слабых кислот)	1
6.3.1.9	Расчет pH простых буферных растворов	2
6.3.2	Газовая фаза	
6.3.2.1	Выражение константы равновесия через парциальные давления	3
6.3.2.2	Связь между $K_p$ и $K_c$	3
6.3.3	Растворимость	
6.3.3.1	Определение ПР	2
6.3.3.2	Расчет растворимости в воде по ПР	2
6.3.4	Комплексные равновесия	
6.3.4.1	Определение константы устойчивости	3
6.3.4.2	Задачи на расчет комплексных равновесий	3
6.3.4.3	Кислоты и основания Льюиса	3
6.3.4.4	Жесткие и мягкие кислоты и основания Льюиса	3
6.3.5	Фазовые переходы	
6.3.5.1	Температурная зависимость давления пара	3
6.3.5.2	Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	3
6.3.5.3	Фазовые диаграммы одно-компонентных систем	
	а) тройная точка	3
	б) критическая точка	3
6.3.5.4	Равновесие жидкость-пар	

а) идеальные и неидеальные системы	3	6.3.6.1	Расчет рН для многоосновных кислот	3
б) фазовые диаграммы	3	6.3.6.2	Расчет рН для смесей слабых кислот	3
в) использование при дробной перегонке	3			
6.3.5.5	Закон Генри	3		
6.3.5.6	Закон Рауля	3		
6.3.5.7	Отклонения от закона Рауля	3		
6.3.5.8	Повышение температуры кипения растворов	3		
6.3.5.9	Понижение температуры замерзания растворов	3		
6.3.5.10	Осмотическое давление	3		
6.3.5.11	Коэффициент разделения	3		
6.3.5.12	Экстракция растворителем	3		
6.3.6	Множественные равновесия			

#### **6.4. Электрохимия**

6.4.1	Электродвижущая сила (определение)	1
6.4.2	Электроды первого рода	1
6.4.3	Стандартный электродный потенциал	1
6.4.4	Уравнение Нернста	3
6.4.5	Электроды второго рода	3
6.4.6	Соотношение между $\Delta G$ и электродвижущей силой	3

### **7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА (ГОМОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ)**

#### **7.1. Введение**

7.1.1	Факторы, влияющие на скорость реакции	1	а) дифференциального кинетического уравнения	3	
7.1.2	Координата реакции и основания идея теории активированного комплекса	1	б) проинтегрированного кинетического уравнения	3	
			7.2.4.5	Константы скорости для реакций второго и третьего порядка	3

#### **7.2. Закон действующих масс**

7.2.1	Кинетическое уравнение в дифференциальной форме	2
7.2.2	Понятие порядка реакции	2
7.2.3	Определение константы скорости	2
7.2.4.	Реакции первого порядка	
7.2.4.1	Зависимость концентрации от времени	3
7.2.4.2	Понятие периода полураспада	3
7.2.4.3	Связь между периодом полураспада и константой скорости	3
7.2.4.4	Расчет константы скорости первого порядка из	

#### **7.3. Механизмы реакций**

7.3.1	Понятие молекулярности	3
7.3.2	Лимитирующая стадия	3
7.3.3	Основные понятия теории столкновений	3
7.3.4	Обратимые, параллельные и последовательные реакции	3
7.3.5	Уравнение Аррениуса	
7.3.5.1	Определение энергии активации	3
7.3.5.2	Расчет энергии активации	3

### **8. СПЕКТРОСКОПИЯ**

#### **8.1. УФ/видимая**

8.1.1	Идентификация ароматических соединений	3
8.1.2	Идентификация хромофоров	3
8.1.3	Красители: зависимость цвета от структуры	3
8.1.4	Закон Ламберта-Бэра	3

8.3.2	элементарная ячейка	3
-------	---------------------	---

8.3.3	Структуры:	
8.3.3.1	NaCl	3
8.3.3.2	CsCl	3
8.3.3.3	металлов	3

#### **8.2. Инфракрасная**

8.2.1	Интерпретация по таблице групповых частот	3
8.2.2	Распознавание водородных связей	3

#### **8.4. ЯМР**

8.4.1	Общие понятия:	
8.4.1.1	химический сдвиг	3
8.4.1.2	спин-спиновое взаимодействие и константы взаимодействия	3
8.4.1.3	интегрирование спектров	
8.4.2	Интерпретация простых $^1\text{H}$ спектров (типа этилового спирта)	3
8.4.3	Идентификация о- и л-замещенных бензолов	3

#### **8.3. Рентгеновское излучение**

8.3.1	Закон Брэгга	3
8.3.2	Основные понятия:	
8.3.2.1	координационное число	3

8.4.4 Интерпретация простых спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  (с протонной развязкой) и других ядер со спином 1/2 3

8.5.2 Определение фрагментов по таблице 3  
8.5.3 Определение типичного распределения изотопов 3

### 8.5. Масс-спектрометрия

8.5.1 Определение молекулярного иона 3

## 9. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### 9.1. Введение

9.1.1 Номенклатура алканов (ИЮПАК) 1  
9.1.2.1 Закономерное изменение температуры кипения алканов 1  
9.1.2.2 Сравнение температур кипения спиртов и простых эфиров (роль водородных связей) 1  
9.1.3 Геометрия молекул с одинарной, двойной и тройной связями 1  
9.1.4 Идентификация типичных функциональных групп 1  
9.1.5 Изомерия алкенов  
9.1.5.1 *цис-транс* 1  
9.1.5.2 *E/Z* 3  
9.1.6 Энантиомеры  
9.1.6.1 Оптическая активность 2  
9.1.6.2 *R/S* номенклатура 3

### 9.2. Реакционная способность

9.2.1 Алканы  
9.2.1.1 Реакция с галогенами:  
а) продукты 1  
б) свободнорадикальный механизм (зарождение / обрыв) 2  
9.2.1.2 Циклоалканы  
а) Номенклатура 2  
б) Напряжение в малых циклах 3  
в) Конформации кресло / ванна для циклогексана 3  
9.2.2 Алкены  
9.2.2.1 Продукты присоединения  $\text{Br}_2$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$  1  
9.2.2.2 Правило Марковникова 2  
9.2.2.3 Карбокатионы в реакциях присоединения 3  
9.2.2.4 Относительная устойчивость карбокатионов 3  
9.2.2.5 1,4-присоединение к алкадиенам 3  
9.2.3 Алкины  
9.2.3.1 Кислотные свойства 3  
9.2.3.2 Различия в химических свойствах между алкенами и алкинами 3  
9.2.4 Бензол  
9.2.4.1 Формула 1  
9.2.4.2 Стабилизация резонансных структур 1

9.2.4.3 Электрофильное замещение (нитрование, галогенирование)  
а) Влияние первого заместителя на направление замещения 3  
б) Влияние первого заместителя на реакционную способность 3  
в) Объяснение эффектов заместителей 3  
9.2.5 Галогениды  
9.2.5.1 Номенклатура моногалогенидов 1  
9.2.5.2 Реакции замещения  
а) приводящие к спиртам 3  
б) Обмен галогенами 3  
в) Сравнительная реакционная способность:  
i) первичных, вторичных и третичных соединений 3  
ii) алифатических и ароматических соединений 3  
г) Механизмы  $\text{S}_{\text{N}}1$  и  $\text{S}_{\text{N}}2$  3  
9.2.5.3 Реакции элиминирования 2  
9.2.5.4 Конкуренция реакций замещения и элиминирования 2  
9.2.6 Спирты  
9.2.6.1 Номенклатура одноатомных спиртов 1  
9.2.6.2 Сравнение кислотных свойств спиртов и фенолов 2  
9.2.6.3 Дегидратация до алкенов 1  
9.2.6.4 Сложные эфиры с минеральными кислотами 2  
9.2.6.5 Реакции окисления 1  
9.2.7 Альдегиды и кетоны  
9.2.7.1 Номенклатура монофункциональных соединений 1  
9.2.7.2 Окисление альдегидов 1  
9.2.7.3 Восстановление до спиртов ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiBH}_4$ ) 3  
9.2.7.4 Кето-енольная таутомерия 3  
9.2.7.5 Реакции нуклеофильного присоединения  
а)  $\text{HCN}$  3  
б)  $\text{RNH}_2$  ( $\text{R} = \text{алкил, HO, NH}_2$ ) 3  
в) енолят-анионов (альдольная конденсация) 3  
г) спиртов с образованием ацеталей и кеталей 3  
д) реактивов Гриньяра 3  
9.2.8 Карбоновые кислоты и их производные

## 10

9.2.8.1	Номенклатура карбоновых кислот и их производных (сложных эфиров, галогенангидридов, амидов	2	9.2.8.8	Многоосновные кислоты	3
9.2.8.2	Индуктивный эффект и сила кислот	3	9.2.9	Амины	
9.2.8.3	Получение карбоновых кислот гидролизом: а) сложных эфиров (жиров) б) амидов в) нитрилов	1 2 3	9.2.9.1	Номенклатура а) простых аминов б) распознавание первичных, вторичных и третичных аминов	1 1
9.2.8.4	Реакции карбоновых кислот а) со спиртами с образованием сложных эфиров б) с образованием хлорангидридов в) с образованием ангидридов	1 3 3	9.2.9.2	Основность а) как свойство аминов б) Сравнение основности алифатических и ароматических аминов в) Сравнение основности аминов и амидов г) Получение аминов i) из галогенидов ii) из ароматических нитро-соединений iii) из амидов	1 3 3 3
9.2.8.5	Превращение хлорангидридов в амиды	3	9.2.9.3	Диазотирование а) алифатических аминов б) ароматических аминов	3 3
9.2.8.6	Механизм этерификации	3			
9.2.8.7	Многофункциональные кислоты (гидроксикислоты, кетокислоты)	3			

## 10. ПОЛИМЕРЫ

### 10.1. Синтетические

10.1.1	Полимеры, полученные в реакции полимеризации		10.1.1.2	Полиамиды	2
10.1.1.1	Полистирол	2	10.1.3	Силиконы	3
10.1.1.2	Полиэтилен	1	10.1.4	Понятие сетчатой структуры и ее влияние на свойства	3
10.1.1.2	Цепной механизм полимеризации	2			
10.1.2	Полимеры, полученные в реакции поликонденсации		<b>10.2. Природные</b>		
10.1.2.1	Полиэфиры	2	10.2.1	Силикаты	3
			10.2.2	Каучук	3

## 11. БИОХИМИЯ

### 11.1. Углеводы

11.1.1	Глюкоза и фруктоза		11.3.2	Белки	
11.1.1.1	Линейные формулы	1	11.3.2.1	Первичная структура белков	1
11.1.1.2	Проекция Фишера	2	11.3.2.2	S-S мостики	3
11.1.1.3	Формулы Хеурса	3	11.3.2.3	Секвенирование	3
11.1.2	Различие между крахмалом и целлюлозой	2	11.3.2.4	Вторичная структура	3
11.1.3	Различие между альфа- и бета-D-глюкозой	2	11.3.2.5	Детали альфа-спиральной структуры	3
			11.3.2.6	Третичная структура	3
			11.3.2.7	Денатурация при изменении pH, температуры, под действием металлов и спирта	2
<b>11.2. Жиры</b>			11.3.3	Нуклеиновые кислоты и синтез белков	
11.2.1	Строение жиров и его связь со свойствами	2	11.3.3.1	Пиримидин, пурин	3
11.2.2	Формула глицерина	1	11.3.3.2	Нуклеозиды и нуклеотиды	3
			11.3.3.3	Формулы всех пиримидиновых и пуриновых оснований	3
<b>11.3. Азотсодержащие биологически активные вещества</b>			11.3.3.4	Различие между рибозой и 2-дезоксирибозой	3
11.3.1	Аминокислоты		11.3.3.5	Пары оснований ЦГ и АТ (структура водородных связей)	3
11.3.1.1	Ионная структура аминокислот	1	11.3.3.6	Различие между ДНК и РНК	3
11.3.1.2	Изoeлектрическая точка	3	11.3.3.7	Различие между м-РНК и т-РНК	3
11.3.1.3	20 аминокислот (классификация по приведенным структурам)	2			
11.3.1.4	Разделение электрофорезом	3			
11.3.1.5	Пептидная связь	1			

**11.4. Ферменты**

11.4.1.1 Общие свойства, активные центры 3

11.4.1.2 Номенклатура, кинетика, коферменты, функция АТФ. 3

**12. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****12.1. Титрование**

12.1.1 Кислотно-основное титрование  
12.1.1.1 Кривая титрование; pH (для сильных и слабых кислот) 2  
12.1.1.2 Выбор кислотно-основных индикаторов 2  
12.1.2 Кислотно-основное титрование

12.2.2 Органические функциональные группы  
12.2.2.1 Реактив Лукаса (первичные, вторичные и третичные спирты) 3  
12.2.2.2 Иодоформная реакция 3  
12.2.2.3 Идентификация первичных, вторичных, третичных и четвертичных аминов в лаборатории 3

**12.2. Качественный анализ**

12.2.1 Ионы (неорганические)  
12.2.1.1 Идентификация  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  2  
12.2.1.2 Идентификация других анионов и катионов 3

**12.3. Хроматографические методы разделения** 3

**Программа экспериментального тура**

**Уровень 1:** предназначен для проверки основных экспериментальных навыков, которыми участники должны владеть очень хорошо.

**Уровень 2:** основан на практических заданиях, используемых в школах развитых стран. Задания этого уровня могут быть использованы без предварительного объявления.

**Уровень 3:** не входит в школьную программу большинства стран-участников. Авторы заданий должны включать их в тренировочный комплект.

**1. Синтез неорганических и органических соединений**

1.1 Нагревание с помощью горелок и электрических плиток 1  
1.2 Нагревание жидкостей 1  
1.3 Работа с горючими веществами и материалами 1  
1.4 Взвешивание (аналитические весы) 1  
1.5 Измерение объемов жидкостей (мерный цилиндр, пипетка, бюретка) 1  
1.6 Приготовление раствора из твердого вещества и растворителя 1  
1.7 Смешивание и разбавление растворов 1  
1.8 Смешивание и перемешивание жидкостей 1  
1.9 Использование миксера и магнитной мешалки 2  
1.10 Использование капельной воронки 1  
1.11 Синтез в плоскодонной колбе – общие принципы 1  
1.12 Синтез в круглодонной колбе – общие принципы 1  
1.13 Синтез в закрытом сосуде – общие принципы 1  
1.14 Использование оборудования для микросинтеза 3  
1.15 Аппаратура для нагревания реакционной смеси с дефлегматором 2

1.16 Аппарат для перегонки жидкостей при нормальном давлении 2  
1.17 Аппарат для перегонки жидкостей при пониженном давлении 3  
1.18 Аппарат для перегонки с водяным паром 3  
1.19 Фильтрация через плоский бумажный фильтр 1  
1.20 Фильтрация через свернутый бумажный фильтр 1  
1.21 Работа с водоструйным насосом 1  
1.22 Фильтрация через воронку Бюхнера 1  
1.23 Всасывание через стеклянный фильтр 1  
1.24 Промывание осадков декантацией 1  
1.25 Промывание осадков на фильтре 2  
1.26 Высушивание осадков на фильтре с подходящими растворителями 2  
1.27 Перекристаллизация веществ из водных растворов 1  
1.28 Перекристаллизация веществ из известного органического растворителя 2  
1.29 Практический выбор подходящего растворителя для перекристаллизации вещества 3  
1.30 Высушивание веществ в сушильном шкафу 2  
1.31 Высушивание веществ в эксикаторе 2

1.32	Соединение и использование промывной склянки	2
1.33	Экстракция с несмешивающимся растворителем	1
<b><u>2. Идентификация неорганических и органических соединений - общие принципы</u></b>		
2.1	Реакции в пробирке	1
2.2	Методика проведения реакций в кювете и на фильтровальной бумаге	1
2.3	Групповые реакции некоторых катионов и анионов по выбору организаторов	2
2.4	Селективные реакции некоторых катионов и анионов по выбору организаторов	2
2.5	Специфические реакции некоторых катионов и анионов по выбору организаторов	3
2.6	Идентификация элементов по окрашиванию пламени (с использованием платиновой проволоки, стержня MgO, кобальтового стекла)	2
2.7	Использование ручного и бунзеновского спектроскопа	3
2.8	Определение температуры плавления с помощью аппарата Кофлера (или аналогичного)	3
2.9	Качественное определение основных функциональных групп органических соединений по выбору организаторов	2
2.10	Проведение некоторых специфических реакций для идентификации органических соединений (по выбору организаторов)	3

### **3. Определение некоторых неорганических и органических соединений – общие принципы**

3.1	Количественное определение с помощью реакций осаждения	2
3.2	Прокаливание осадка в тигле	1

3.3	Количественный волюметрический анализ	1
3.4	Правила титрования	1
3.5	Использование шарика пипетки	1
3.6	Приготовление стандартного раствора	2
3.7	Алкалиметрический и ацидиметрический анализ	2
3.8	Цветовые переходы индикаторов при алкалиметрическом и ацидиметрическом анализе	2
3.9	Прямой и непрямой анализ (обратное титрование)	3
3.10	Манганометрический анализ	3
3.11	Иодометрический анализ	3
3.12	Другие типы анализа с использованием окислительно-восстановительных реакций	3
3.13	Комплексометрический анализ	3
3.14	Цветовые переходы индикаторов при комплексометрическом анализе	3
3.15	Волюметрический анализ с использованием реакций осаждения	3
3.16	Термометрическое титрование	3

### **4. Специальные измерения и процедуры**

4.1	Измерение с pH-метром	2
4.2	Тонкослойная хроматография	3
4.3	Колоночная хроматография	3
4.4	Разделение на ионообменнике	3
4.5	Измерение поглощения в УФ-видимом спектре с помощью спектрофотометра	3
4.6	Измерение электропроводности	3

### **5. Оценка результатов**

5.1	Оценка погрешности эксперимента (значащие цифры, графики)	1
-----	---	---

**6. Если организаторы используют методику, которая не указана в данной программе, этой методике автоматически присваивается третий уровень.**

## Задания теоретического тура

### 36-й Международной химической олимпиады школьников

Киль, Германия, 23 июля 2004

#### Физические константы и полезные формулы

ф	п	н	μ	м	к	М	Г	Т
фемто	пико	нано	микро	милли	кило	мега	гига	тера
$10^{-15}$	$10^{-12}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$	$10^{-3}$	$10^3$	$10^6$	$10^9$	$10^{12}$

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Фарадея

$$F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$$

В качестве стандартного давления используйте  $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$

В качестве стандартной температуры используйте  $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ К}$

Число Авогадро

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Планка

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Скорость света в вакууме

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -nEF$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{где } Q = \frac{\text{произведение } c(\text{продуктов})}{\text{произведение } c(\text{реагентов})}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ К}) \cdot \Delta C_p \quad (\text{если } \Delta C_p \text{ не зависит от температуры})$$

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Закон идеального газа

$$pV = nRT$$

Уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Закон Брэгга

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Закон Бэра

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$\rho = \frac{F}{S}$$

$$F = ma$$

$$V(\text{цилиндр}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{шар}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{шар}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н м}$$

$$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг м с}^{-2}$$

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н м}^{-2}$$

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$$

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А с}$$

## Задача 1: Термодинамика

(24 балла)

Для вечеринки, посвященной своему 18-летию, Петя надумал переоборудовать сарай на родительской даче в крытый бассейн. Для того чтобы оценить затраты на обогрев воды и воздуха, Петя использовал справочные данные по составу природного газа и его стоимости.

**1.1** *Запишите уравнения реакций полного сгорания основных компонентов природного газа - метана и этана. Считайте, что азот в этих условиях инертен. Для этих реакций рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при стандартных условиях ( $1.013 \cdot 10^5$  Па,  $25.0^\circ\text{C}$ ), считая, что все продукты реакций находятся в газообразном состоянии.*

Состав природного газа и термодинамические свойства веществ приведены в Таблице 1.

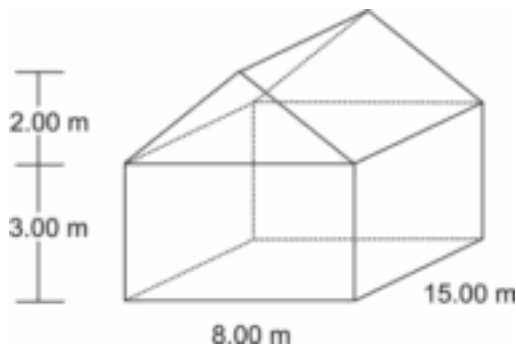
**1.2** *По данным энергетической компании РУС, плотность природного газа равна  $0.740 \text{ г л}^{-1}$  (при  $1.013 \cdot 10^5$  Па,  $25.0^\circ\text{C}$ ).*

*a) Рассчитайте количества метана и этана (в молях) в  $1.00 \text{ м}^3$  природного газа (учтите, что в этих условиях природный газ, метан и этан нельзя считать идеальными газами!).*

*b) Рассчитайте энергию, которая выделяется при сгорании  $1.00 \text{ м}^3$  природного газа при стандартных условиях, считая, что все продукты реакций находятся в газообразном состоянии. (Если вы не смогли рассчитать количества в п. 1.2а, считайте, что  $1.00 \text{ м}^3$  природного газа содержит  $40.00$  молей веществ.)*

*По данным РУС, энергия сгорания составляет  $9.981 \text{ кВт ч}$  на  $1 \text{ м}^3$  природного газа, если все продукты сгорания находятся в газообразном состоянии. Рассчитайте отклонение (в процентах) этого значения от результата, полученного в п. b).*

Бассейн внутри сарая имеет размеры: ширина  $3.00 \text{ м}$ , длина  $5.00 \text{ м}$ , глубина  $1.50 \text{ м}$  (от уровня пола). Температура воды в бассейне  $8.00^\circ\text{C}$ , а температура воздуха в сарае (размеры указаны на рисунке)  $10.0^\circ\text{C}$ . Плотность воды примите равной  $\rho = 1.00 \text{ кг л}^{-1}$ , а воздух считайте идеальным газом.



**1.3** *Рассчитайте энергию (в МДж), необходимую, чтобы нагреть воду в бассейне до  $22.0^\circ\text{C}$ , и энергию, которая потребуется, чтобы нагреть исходное количество воздуха ( $21.0 \text{ об. } \% \text{ O}_2$ ,  $79.0 \text{ об. } \% \text{ N}_2$ ) до  $30.0^\circ\text{C}$  при постоянном давлении  $1.013 \cdot 10^5$  Па.*

Примите, что средняя температура воздуха на улице 5°C. Стены и крыша сарая довольно тонкие (20.0 см), поэтому тепло через них уходит в окружающую среду (потерями тепла через пол и бассейн пренебречь). Теплопроводность стен и крыши равна 1.00 Вт К<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>.

**1.4 Рассчитайте энергию (в МДж), которая необходима для поддержания температуры 30.0°C внутри сарая в течение всей вечеринки (12 часов).**

В энергетической компании PUC 1.00 м<sup>3</sup> природного газа стоит 0.40 €, а 1 кВт ч электроэнергии - 0.137 €. Стоимость аренды газового нагревателя равна 150.00 €, а электронагревателя - 100.00 €.

**1.5 Рассчитайте общую энергию (в МДж), которая потребуется Пете для "зимнего бассейна", исходя из расчетов в п. 1.3 и 1.4. Какой объем природного газа ему потребуется, если КПД газового нагревателя равен 90%?**

**Сравните общие финансовые затраты на нагревание природным газом с общими затратами на электроэнергию. Используйте приведенные выше расценки PUC. Считайте, что КПД электронагревателя равен 100%.**

Таблица 1: Состав природного газа

Вещество	Мольная доля $x$	$\Delta H^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$S^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_p^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
CO <sub>2</sub> (г)	0.0024	-393.5	213.8	37.1
N <sub>2</sub> (г)	0.0134	0.0	191.6	29.1
CH <sub>4</sub> (г)	0.9732	-74.6	186.3	35.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	0.0110	-84.0	229.2	52.5
H <sub>2</sub> O (ж)	-	-285.8	70.0	75.3
H <sub>2</sub> O (г)	-	-241.8	188.8	33.6
O <sub>2</sub> (г)	-	0.0	205.2	29.4

Формула:

$$J = E \cdot (S \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1} \quad (S - \text{площадь, } \Delta t - \text{время, } E - \text{энергия})$$

$J$       поток энергии по градиенту температуры на единицу площади в единицу времени

$d$       толщина стены и крыши

$\lambda_{\text{wall}}$       теплопроводность стены и крыши

$\Delta T$       разница температур внутри и снаружи дома.

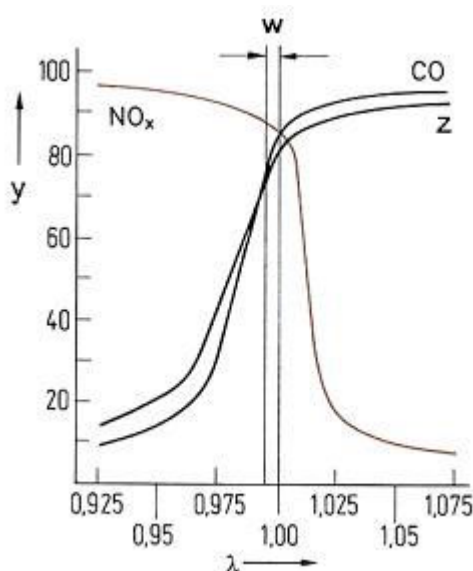
## Задача 2: Кинетика реакций на поверхности катализаторов (23 балла)

В выхлопных газах двигателя основными загрязнителями окружающей среды являются угарный газ, оксид азота(II) и несгоревшие углеводороды, например, октан. Для того чтобы уменьшить вредные выбросы, эти продукты превращают в углекислый газ, азот и воду в трехходовом каталитическом конвертере.

### 2.1 Запишите уравнения химических реакций, протекающих в каталитическом конвертере с участием этих веществ.

Для контроля степени очистки выхлопных газов используется  $\lambda$ -датчик, который расположен в выхлопной трубе между двигателем и катализатором. Датчик измеряет величину  $\lambda$ , которая определяется так:

$$\lambda = \frac{\text{количество воздуха на входе в конвертор}}{\text{количество воздуха, необходимое для полного сгорания}}$$



w:  $\lambda$ -окно  
y: степень превращения (%)  
z: углеводороды

### 2.2 В листе ответов отметьте крестиком правильный вариант для каждого утверждения.

	Истина	Ложь	Нельзя ответить
Если значение $\lambda$ находится в $\lambda$ -окне, угарный газ и углеводороды могут быть окислены в трехходовом конвертере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
При $\lambda > 1$ угарный газ и углеводорода могут быть окислены в трехходовом конвертере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
При $\lambda < 0.975$ оксид азота (II) почти не восстанавливается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Адсорбция молекул газа на твердой поверхности может быть описана простой моделью, использующей уравнение изотермы Лэнгмюра:  $\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$ ,

где  $\theta$  - доля адсорбционных центров на поверхности, которые заняты молекулами газа,  $p$  - давление газа,  $K$  - константа.

Адсорбция некоторого газа при 25 °С может быть описана уравнением изотермы Лэнгмюра с  $K = 0.85 \text{ кПа}^{-1}$ .

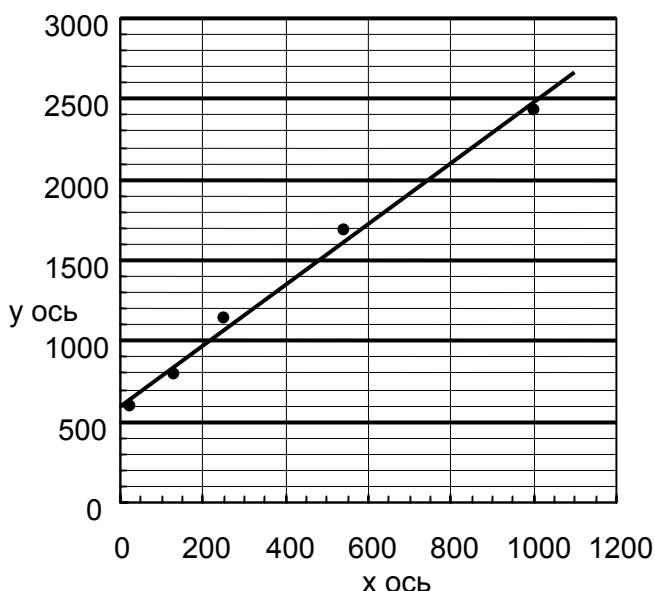
**2.3 а) Рассчитайте долю поверхностных адсорбционных центров  $\theta$ , занятых молекулами, при давлении газа 0.65 кПа.**

**2.3 б) Рассчитайте давление  $p$ , при котором 15 % поверхностных адсорбционных центров будет занято молекулами газа.**

**2.3 в) Скорость  $r$  разложения молекул газа на поверхности твердого тела зависит от доли поверхностных адсорбционных центров, занятых молекулами,  $\theta$  (обратный процесс не протекает) следующим образом:  $r = k \cdot \theta$**

**Какой порядок имеет реакция разложения при низких и высоких давлениях газа в предположении справедливости изотермы Лэнгмюра (продукты не принимайте во внимание) ?**

**2.3 д) Результаты измерения адсорбции другого газа на поверхности металла (при 25°С) приведены на рисунке:**



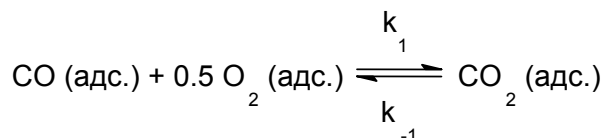
x-ось:  $p$ , Па  
y-ось:  $p \cdot V_a^{-1}$ , Па·см<sup>-3</sup>

$V_a$  - объем адсорбированного газа.

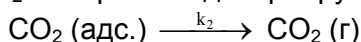
**Используя уравнение изотермы Лэнгмюра, определите объем газа  $V_{a,max}$ , необходимый для полного заполнения всех адсорбционных центров на поверхности металла, а также значение произведения  $K \cdot V_{a,max}$ . Подсказка: примите  $\theta$**

$$= \frac{V_a}{V_{a,max}}$$

Допустим, что каталитическое окисление CO на однородной поверхности Pd протекает следующим образом. На первой стадии адсорбированные CO и O<sub>2</sub> образуют адсорбированный CO<sub>2</sub> в результате быстрого равновесного процесса:



На второй, медленной стадии, CO<sub>2</sub> необратимо десорбируется с поверхности:



**2.4 Выведите формулу для зависимости скорости реакции образования газообразного CO<sub>2</sub> от парциальных давлений всех участников реакции.**

Подсказка: для каждого газа используйте уравнение изотермы Лэнгмюра для смеси газов:

$$\theta(i) = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \sum_j K_j \cdot p_j} \quad i, j: \text{индексы газов.}$$

### **Задача 3: Соединения одновалентных щелочноземельных металлов**

**(21 балл)**

Ранее в литературе встречались сообщения о соединениях одновалентного кальция. До недавнего времени природа этих "соединений" была неизвестной, но они все же представляют значительный интерес для химии твердого тела.

Предпринимались попытки восстановить  $\text{CaCl}_2$  до  $\text{CaCl}$  с помощью:

(a) кальция (b) водорода (c) углерода.

**3.1 Напишите соответствующие уравнения реакций, которые могли бы привести к образованию  $\text{CaCl}$  в каждом из этих случаев.**

Если попытаться восстановить  $\text{CaCl}_2$  стехиометрическим (мольное соотношение 1:1) количеством  $\text{Ca}$ , в результате получается гетерогенный серый продукт. При внимательном рассмотрении этого продукта под микроскопом можно увидеть серебристые металлические частицы и бесцветные кристаллы.

**3.2 Какими веществами являются эти металлические частицы и бесцветные кристаллы?**

Если попытаться восстановить  $\text{CaCl}_2$  водородом, образуется продукт белого цвета. По результатам количественного анализа, это вещество содержит (в массовых долях) 52.36 % кальция и 46.32 % хлора.

**3.3 Определите эмпирическую формулу образовавшегося вещества.**

Если попытаться восстановить  $\text{CaCl}_2$  углеродом, образуется кристаллический продукт красного цвета. По результатам количественного анализа, мольное соотношение  $\text{Ca}$  и  $\text{Cl}$  в этом веществе составляет  $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$ .

При гидролизе данного красного кристаллического вещества образуется тот же газ, что и при гидролизе  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ .

**3.4 а) Изобразите структурные формулы двух нециклических структурных изомеров газообразного вещества, образующегося в результате гидролиза.**

**б) Какое вещество образуется в результате реакции  $\text{CaCl}_2$  с углеродом? (Считать, что одновалентный кальций не существует).**

Поскольку все эти попытки синтеза не приводят к образованию  $\text{CaCl}$ , обсудим гипотетическую структуру этого вещества. Логично предположить, что  $\text{CaCl}$  кристаллизуется в решетке простейшего типа.

Обычно тип кристаллической решетки соединения определяется отношением радиусов катиона  $r(\text{M}^{m+})$  и аниона  $r(\text{X}^{x-})$ , как показано ниже в таблице для соединений состава  $\text{MX}$ .

Координационное число катиона М	Тип окружения аниона X	Отношение радиусов $r_M/r_X$	Структурный тип решетки	Расчетная величина $\Delta_L H^0$ для CaCl
3	треугольник	0.155-0.225	BN	- 663.8 кДж моль <sup>-1</sup>
4	тетраэдр	0.225-0.414	ZnS	- 704.8 кДж моль <sup>-1</sup>
6	октаэдр	0.414-0.732	NaCl	- 751.9 кДж моль <sup>-1</sup>
8	куб	0.732-1.000	CsCl	- 758.4 кДж моль <sup>-1</sup>

$\Delta_L H^0$  (CaCl) — изменение энтальпии для реакции  $\text{Ca}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г}) = \text{CaCl}(\text{тв})$

### 3.5a) Решетка какого типа наиболее вероятна для CaCl?

[ $r(\text{Ca}^+) \approx 120$  пм (расчетная величина),  $r(\text{Cl}^-) \approx 167$  пм]]

Энергия кристаллической решетки  $\Delta_L H^0$  — это только один из факторов, по которому можно судить о термодинамической стабильности CaCl. Для того, чтобы оценить устойчивость CaCl по отношению к разложению на простые вещества, требуется знать  $\Delta_f H^0$  — значение стандартной энтальпии образования CaCl.

### 3.5b) Рассчитайте значение $\Delta_f H^0$ (CaCl), используя цикл Борна-Габера.

Теплота плавления	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9.3 кДж моль <sup>-1</sup>
Энтальпия ионизации	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	589.7 кДж моль <sup>-1</sup>
Энтальпия ионизации	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	1145.0 кДж моль <sup>-1</sup>
Теплота испарения	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		150.0 кДж моль <sup>-1</sup>
Энергия диссоциации	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	240.0 кДж моль <sup>-1</sup>
Энтальпия образования	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		-796.0 кДж моль <sup>-1</sup>
Сродство к электрону	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	- 349.0 кДж моль <sup>-1</sup>

Для того чтобы оценить термодинамическую устойчивость CaCl по отношению к диспропорционированию на Ca и CaCl<sub>2</sub>, необходимо рассчитать значение стандартной энтальпии этого процесса. (Изменение энтропии  $\Delta S$  очень мало в данном случае, поэтому им можно пренебречь).

### 3.6 С точки зрения термодинамики, происходит ли диспропорционирование CaCl? Подтвердите ваш вывод расчетами.

## Задача 4: Определение атомных масс

(20 баллов)

В реакции простого вещества, образованного элементом X, с водородом получают соединения, принадлежащие к классу, аналогичному углеводородам. При гидрировании 5.000 г вещества X образовалось 5.628 г смеси X-аналогов метана и этана в мольном отношении 2:1.

**4.1** *Определите молярную массу X. Приведите химический символ X и изобразите пространственное строение обоих продуктов.*

Данные, приведенные ниже, имеют большое историческое значение.

Минерал аргиродит - это стехиометрическое соединение, которое содержит серебро (степень окисления +1), серу (степень окисления -2) и неизвестный элемент Y (степень окисления +4). Массовое соотношение серебра и элемента Y в аргиродите равно  $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$ . Элемент Y образует красновато-коричневый низший сульфид (где Y имеет степень окисления +2) и белый высший сульфид (где Y имеет степень окисления +4). Низший сульфид образуется при нагревании аргиродита в токе водорода. Другие продукты этой реакции -  $\text{Ag}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Для количественного восстановления 10.0 г аргиродита потребовалось 0.295 л водорода при 400 K и 100 кПа.

**4.2** *Используя эту информацию, определите молярную массу элемента Y. Приведите химический символ Y и эмпирическую формулу аргиродита.*

Атомные массы можно определить по спектроскопическим данным.

Колебательную частоту  $\tilde{\nu}$  в ИК спектре можно рассчитать по закону Гука (обратите внимание на согласование размерностей):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$  колебательная частота связи ( $\text{см}^{-1}$ )

c скорость света

k силовая постоянная связи ( $\text{Н м}^{-1} = \text{кг с}^{-2}$ )

$\mu$  приведенная масса, которая для молекул типа  $\text{AB}_4$  дается выражением

$$\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$$

$m(A), m(B)$  массы атомов.

Колебательная частота связи C-H в метане равна  $3030.00 \text{ см}^{-1}$ , а колебательная частота для Z-аналога метана составляет  $2938.45 \text{ см}^{-1}$ . Энергия связи C-H в метане равна  $438.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а энергия связи Z-H в Z-аналоге метана составляет  $450.2 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

**4.3** *Используя закон Гука, определите силовую постоянную k связи C-H.*

*Рассчитайте силовую постоянную k связи Z-H, считая, что силовые постоянные прямо пропорциональны энергиям связи.*

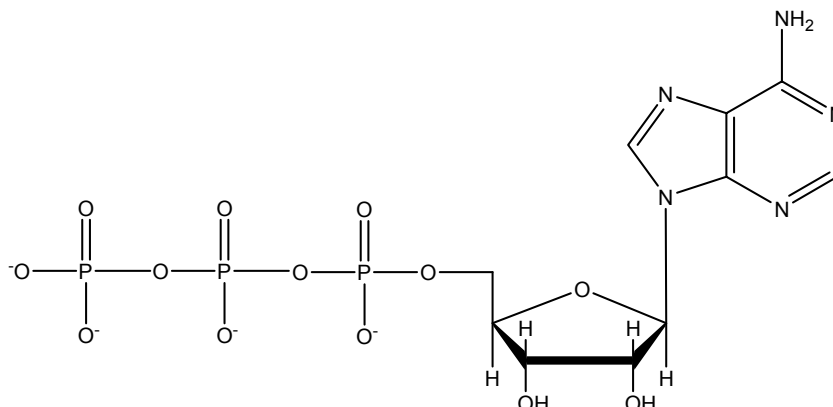
*Определите молярную массу элемента Z.*

*Приведите химический символ Z.*

## Задача 5: Термодинамика в биохимии

(18 баллов)

### Структура АТФ<sup>4-</sup>

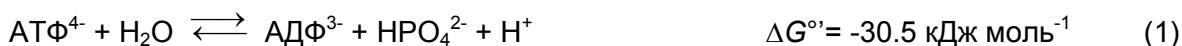


### Сдвиг химического равновесия при помощи АТФ:

Животные используют свободную энергию, получаемую в результате окисления пищи, для поддержания неравновесных концентраций АТФ, АДФ и фосфата. Следующие значения концентраций были определены в красных кровяных тельцах:

$$\begin{aligned}c(\text{АТФ}^{4-}) &= 2.25 \text{ ммоль л}^{-1} \\c(\text{АДФ}^{3-}) &= 0.25 \text{ ммоль л}^{-1} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ ммоль л}^{-1}\end{aligned}$$

Свободная энергия, запасенная в АТФ, может выделяться в результате следующей реакции:

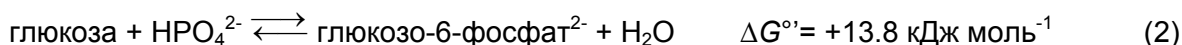


Поскольку в большинстве клеток значение рН близко к 7, биохимики используют  $\Delta G^{\circ'}$  вместо  $\Delta G^{\circ}$ . По определению, стандартная  $\Delta G^{\circ'}$  соответствует постоянному значению рН, равному 7. В связи с этим, в уравнениях, включающих  $\Delta G^{\circ'}$  и  $K'$  для реакций при рН=7, концентрацию протонов  $\text{H}^+$  опускают.

Стандартная концентрация равна 1 моль л<sup>-1</sup>.

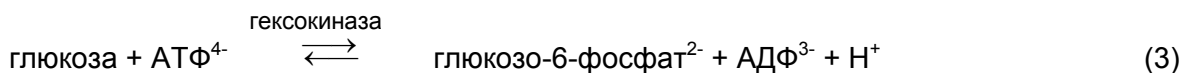
#### 5.1 Рассчитайте реальное значение $\Delta G'$ для реакции (1), протекающей в красных кровяных тельцах при 25°C и рН = 7.

В клетках протекают многие так называемые “анаболические” реакции, которые, на первый взгляд, термодинамически невыгодны из-за положительного значения  $\Delta G$ . В качестве примера можно привести фосфорилирование глюкозы:



#### 5.2 Рассчитайте значение константы равновесия $K'$ для реакции (2). Найдите отношение концентраций $c(\text{глюкозо-6-фосфат}) / c(\text{глюкоза})$ в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и рН = 7.

Для сдвига равновесия в сторону большей концентрации глюкозо-6-фосфата, в организме реакция (2) сопряжена с гидролизом АТФ:



**5.3** *Рассчитайте значения  $\Delta G^{\circ}$  и  $K'$  для реакции (3). Чему равно в данном случае отношение концентраций  $c(\text{глюкозо-6-фосфат}) / c(\text{глюкоза})$  в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при  $25^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH} = 7$ ?*

### Синтез АТФ:

Взрослый человек получает из пищи энергию ( $\Delta G'$ ), равную 8000 кДж в день.

**5.4 а)** *Какова масса АТФ, производимого организмом в день, если для синтеза АТФ используется половина энергии, получаемой из пищи? При расчете допустите, что  $\Delta G'$  реакции (1) равно  $-52 \text{ кДж моль}^{-1}$ , а молярная масса АТФ равна  $503 \text{ г моль}^{-1}$*

**б)** *Какова в среднем масса АТФ, содержащегося в организме в любой момент времени, если среднее время жизни молекулы АТФ до того, как она будет гидролизована, составляет 1 мин?*

**с)** *На что расходуется оставшаяся свободная энергия, которая не используется для синтеза АТФ? Отметьте правильный вариант.*

- Энергия используется для понижения энтропии тела
- Энергия выделяется из организма в виде О-Н связей молекулы воды и С=О связей молекулы диоксида углерода
- Энергия используется для регенерации правильного состояния ферментов, которые катализируют образование АТФ
- Энергия используется для поддержания температуры тела человека

В животных клетках энергия, полученная в результате окисления пищи, используется для выкачивания протонов из специализированных мембранных органелл, называемых митохондриями. Фермент АТФ-синтаза обеспечивает обратное проникновение протонов внутрь митохондрий, если одновременно с этим осуществляется синтез АТФ из АДФ и фосфата.

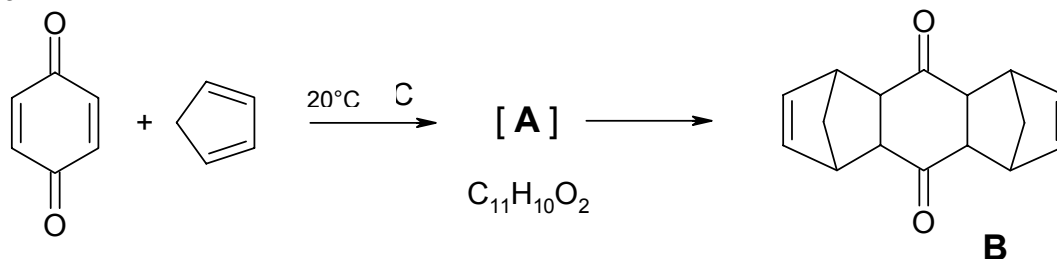
**5.5 а)** *Какое число протонов ( $\text{H}^+$ ) содержится внутри сферической митохондрии с диаметром 1 микрометр при  $\text{pH} = 7$ ?*

**б)** *В одной клетке печени содержится 1000 митохондрий. Какое число протонов должно проникнуть через АТФ-синтазу в каждую митохондрию, чтобы обеспечить синтез 0.2 фемтограмм АТФ в этой клетке печени? В расчетах примите, что для синтеза 1 молекулы АТФ необходимо проникновение 3 протонов в митохондрию.*

## Задача 6: Реакции Дильса-Альдера

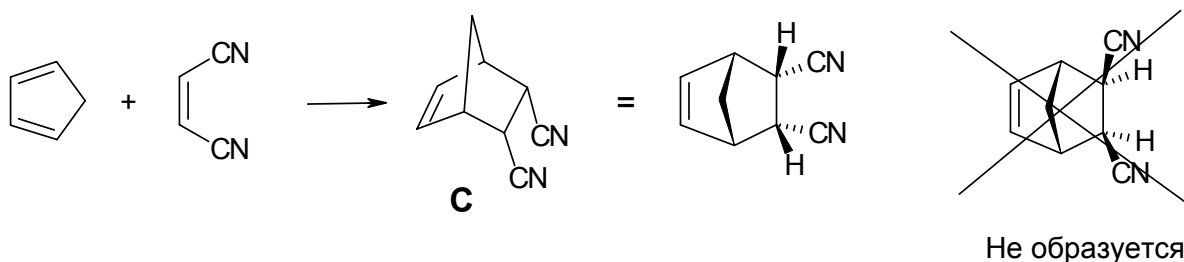
(20 баллов)

Реакция Дильса-Альдера, согласованное [4+2]-циклоприсоединение диена и олефина с образованием циклогексена, была открыта в 1928 в Киле. Профессор Отто Дильс и его коллега Курт Альдер смешали *p*-бензохинон с избытком цикlopентадиена и получили следующий результат:



**6.1** Изобразите структурную формулу соединения **A** (без стереохимической информации).

Реакция Дильса-Альдера является согласованной, одностадийной реакцией, которая протекает с высокой стереоспецифичностью. Например, в результате следующей реакции образуется только один стереоизомер **C**



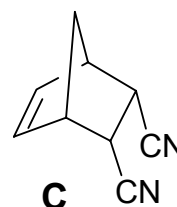
Если использовать *E*-изомер того же олефина, образуются два других стереоизомера **D1** и **D2**.

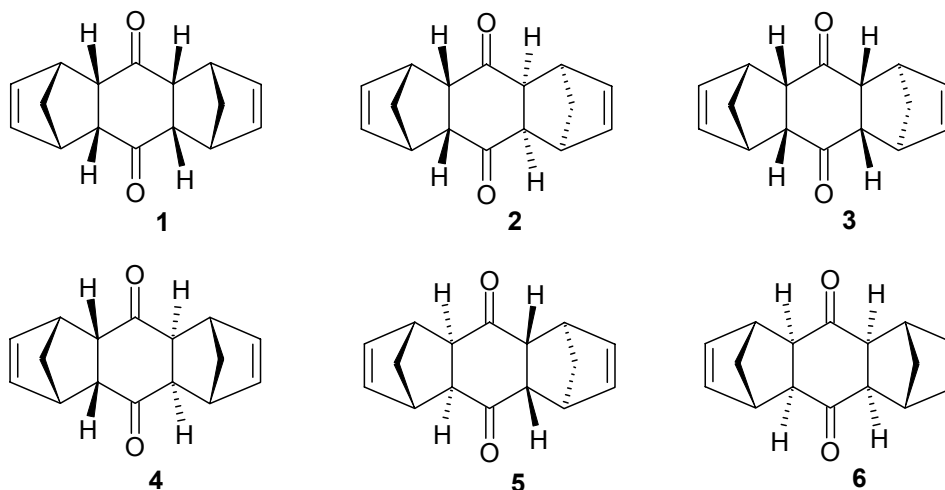
**6.2** Изобразите структурные формулы **D1** и **D2**.

В результате изначальной реакции (образование **B** из цикlopентадиена и бензохинона) Дильс и Альдер обнаружили только один из шести возможных стереоизомеров **B**, которые приведены ниже (смотри следующую страницу).

Подсказки:

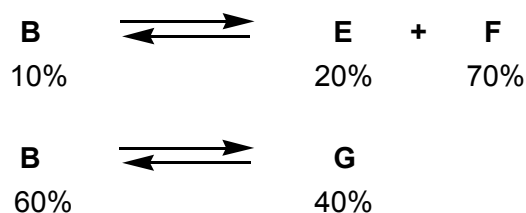
- помните о стереоспецифическом образовании **C**
- и
- учтите, что образуется стерически менее затрудненный изомер.





**6.3 Какой единственный изомер из шести приведенных стереоизомеров 1-6 соединения В выделили Дильс и Альдер?**

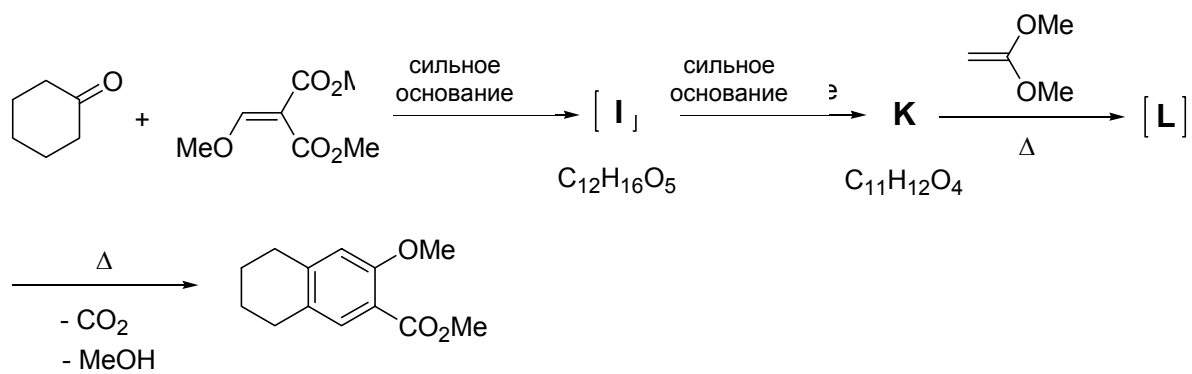
После длительного нагревания (15 ч, 120°C) изначально выделенного стереоизомера **В** (температура плавления 157°C) Дильс и Альдер получили два новых стереоизомера **Е** (температура плавления 153°C) и **Г** (температура плавления 163°C). В другом эксперименте при обработке **В** каталитическим количеством сильного основания при 25°C и последующем достижении равновесия было установлено образование еще одного стереоизомера **Г** (температура плавления 184°C).



**6.4 В листе ответов отметьте крестиком правильный вариант для каждого утверждения.**

	Истина	Ложь	Невозможно решить
Реакция Дильса-Альдера обратима	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Образование <b>В</b> в изначальной реакции контролируется термодинамически	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>В</b> термодинамически более стабильно, чем <b>Е</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>Е</b> термодинамически менее стабильно, чем <b>Г</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>Г</b> является энантиомером <b>В</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<b>Г</b> термодинамически более стабильно, чем <b>Г</b>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Подсказка: Для ответа на эти вопросы Вам не обязательно знать, какие именно из шести стереоизомеров 1 - 6, приведенных выше, соответствуют соединениям **Е**, **Г** и **Г**. Реакция Дильса-Альдера играет также важную роль в следующей последовательности реакций.



**6.5 Изобразите структурные формулы I, K и L.**

Подсказки: - K содержит только одну метильную группу.

- L - Дильс-Альдеровский аддукт соединения K и приведенного на схеме алкена.

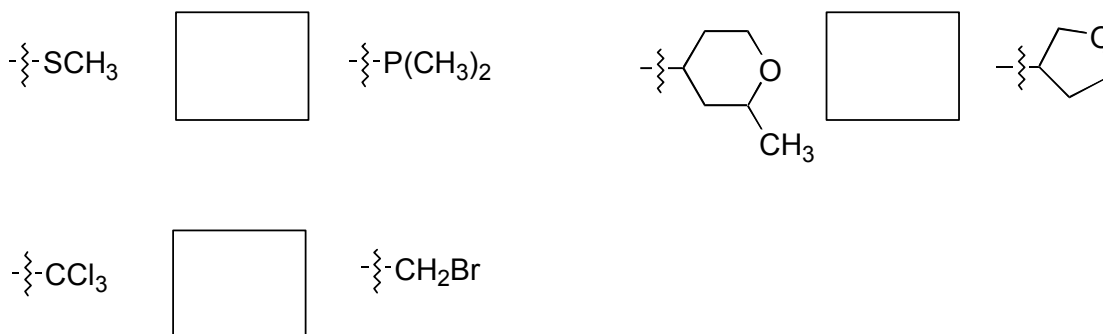
## Задача 7: Стереохимия

(21 балл)

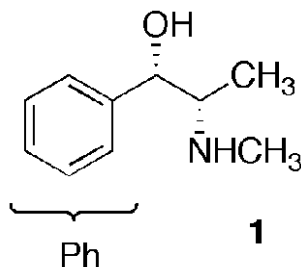
Абсолютную конфигурацию молекул описывают с использованием правил Кана-Ингольда-Прелога.

7.1 Используя правило Кана-Ингольда-Прелога, сравните старшинство заместителей в указанных на листе ответов парах.

Поставьте в рамках знаки < или > (A < B означает: A младше B) :



Псевдоэфедрин (вещество **1**) входит в состав многих лекарственных препаратов.



7.2 Отметьте звездочкой (\*) все хиральные центры вещества **1**.

Заместители у каждого хирального центра расположите в таблице по убыванию старшинства.

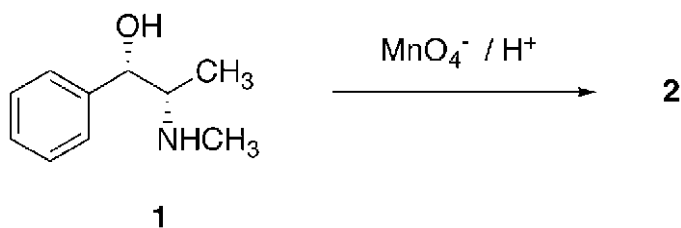
Укажите на формуле абсолютные конфигурации хиральных центров (R или S). старшинство уменьшается

→			

7.3 Изобразите одну из проекций молекулы вещества **1** – Ньюмена ИЛИ перспективную.

Изобразите Фишеровскую проекцию вещества **1**.

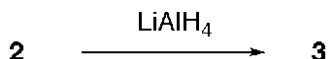
Обработка вещества **1** кислым раствором перманганата в мягких условиях приводит к метатиону (вещество **2**):



**7.4 Нарисуйте структурную формулу вещества 2 с правильной стереохимией.**

**Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, расставив стехиометрические коэффициенты. В уравнении над символами всех атомов, у которых при реакции меняются степени окисления, поставьте значения степеней окисления.**

Обработка вещества **2** алюмогидридом лития  $\text{LiAlH}_4$  приводит к образованию единственного продукта – соединения **3**, температура плавления которого отличается от температуры плавления вещества **1**:



**7.5 а) Нарисуйте структурную формулу вещества 3 с правильной стереохимией.**

**7.5 б) Отметьте правильные утверждения об изомерных веществах 1 и 3.**

	истина	ложь
1 и 3 – стереоизомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – энантиомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – диастереомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – конформационные изомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**7.5 с) Нарисуйте структурную модель, объясняющую такой ход реакции, который ведет к превращению вещества 2 в единственный продукт 3**

## Задача 8: Коллоиды

(22 балла)

Соединяя в наночастицах неорганические и органические компоненты, удается получать гибридные материалы с уникальными свойствами.

*Информация:*

При ответе на все вопросы задачи считайте, что температура  $T = 298,15 \text{ K}$ .

**Раствор А** – это водный раствор  $\text{CaCl}_2$  с концентрацией  $1.780 \text{ г л}^{-1}$ .

**Раствор В** – это водный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией  $1.700 \text{ г л}^{-1}$ .

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37$$

$$pK_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$$

**8.1** *Рассчитайте pH раствора В, указав использованные при расчетах приближения.*

При смешивании 100 мл раствора **А** и 100 мл раствора **В** образуется раствор **С**. pH раствора **С** доводят до 10. Образуется осадок.

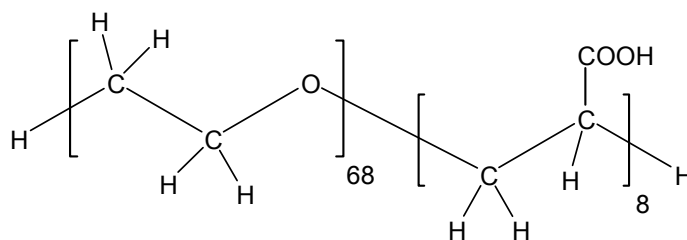
Произведения растворимости:

$$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^3 \text{ л}^{-3}$$

$$K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$$

**8.2** *Для каждого из веществ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  укажите и подтвердите расчетом, осаждается ли оно в указанных условиях.*

В сходном эксперименте 100 мл раствора **А** дополнительно содержат 2 г сополимера. Этот сополимер состоит из двух водорастворимых блоков: блока полиэтиленоксида и блока полиакриловой кислоты



Полимер не претерпевает никаких химических превращений (за исключением диссоциации кислотных групп). Несмотря на это, он оказывает сильное влияние: при смешивании растворов **А** и **В** осадок не образуется. Действие сополимера основано на том, что к поверхности образующихся маленьких частичек карбоната кальция присоединяются цепи полимера. Эти цепи предотвращают дальнейший рост кристаллов карбоната кальция, и гибридные наночастицы остаются в растворе.

**8.3.** *Обведите кружком блок в формуле сополимера, который присоединяется к поверхности растущего кристалла карбоната кальция.*

Для исследования свойств гибридных частиц их выделили из раствора, в котором проходил синтез, перенесли в 50 мл водного раствора NaOH ( $c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ моль л}^{-1}$ ) и добавили 200 мл воды.

В полученном после этих операций растворе присутствуют лишь гибридные наночастицы, а дополнительных ионов кальция и карбонат-ионов нет. В кислотно-основных равновесиях участвуют все карбоксильные группы сополимера.

- В полученном растворе  $\text{pH} = 12.30$ .
- Электронная микроскопия позволяет наблюдать лишь неорганические частицы, но не органополимер. Наблюдали сферические частицы, диаметр которых составлял 100 нм.
- Молярная масса гибридных частиц (включая и неорганическую, и органическую части)  $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ г моль}^{-1}$
- Заряд каждой из наночастиц  $Z = - 800$  .
- ( $\text{pK}_a(\text{COOH}, \text{ в сополимере}) = 4.88$  )

**8.4** *Рассчитайте массу сополимера, перешедшего из его исходного количества (2 г) в состав гибридных частиц.*

**8.5.** *Установите расчетом, какая из возможных модификаций карбоната кальция находится в гибридных частицах.*

	<b>Модификация</b>	<b>Плотность</b>
	Кальцит	$2.71 \text{ г см}^{-3}$
	Ватерит	$2.54 \text{ г см}^{-3}$
	Арагонит	$2.95 \text{ г см}^{-3}$

## Задания экспериментального тура

### 36-й Международной химической олимпиады школьников

- **техника безопасности** следовать правилам безопасности, описанным в подготовительном комплекте. В частности, в течение всего времени пребывания в лаборатории вы должны носить защитные очки. Пить и принимать пищу в лаборатории запрещено.
- **нарушение правил ТБ** после первого нарушения правил вас предупредят, после второго – удалят из лаборатории.
- **время** 5 часов.  
За 30 минут до окончания работы вас предупредят.
- **пользуйтесь только ручкой и калькулятором, выданными организаторами**
- **результаты** количество значащих цифр в числовых ответах должно соответствовать правилам оценки экспериментальных погрешностей. Неверное число значащих цифр – даже при безукоризненной технике эксперимента – наказывается штрафными баллами.
- **дополнительные реактивы** если Вам потребовались дополнительные количества растворов  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , сверхпроводника, твердого сверхпроводника, поликарбоната или бисфенола А, обратитесь к инструктору. Вас оштрафуют на 5 баллов за выдачу дополнительных количеств каждого из этих реактивов.
- **вопросы** По вопросам безопасности, приборов и оборудования, реактивов, **обращайтесь к вашему инструктору.**
- **отходы** сливайте отходы только в специальные емкости (подписаны - inorganic waste, organic waste).
- **официальная английская версия** вы можете попросить ее у инструктора, если Вам что-то неясно в русском переводе.
- **после сигнала СТОП** Сложите ваши листы ответов в конверт (не заклеивайте) и отнесите его в комнату вашего инструктора. Оставьте себе брошюру с заданиями, ручку и калькулятор.

**Вы должны прекратить работу немедленно после сигнала СТОП. Задержка в 5 минут приведет к нулевой оценке за текущую задачу.**

# Периодическая таблица элементов

<b>1</b> <b>H</b> 1.01																<b>2</b> <b>He</b> 4.00	
<b>3</b> <b>Li</b> 6.94	<b>4</b> <b>Be</b> 9.01											<b>5</b> <b>B</b> 10.81	<b>6</b> <b>C</b> 12.01	<b>7</b> <b>N</b> 14.01	<b>8</b> <b>O</b> 16.00	<b>9</b> <b>F</b> 19.00	<b>10</b> <b>Ne</b> 20.18
<b>11</b> <b>Na</b> 22.99	<b>12</b> <b>Mg</b> 24.31											<b>13</b> <b>Al</b> 26.98	<b>14</b> <b>Si</b> 28.09	<b>15</b> <b>P</b> 30.97	<b>16</b> <b>S</b> 32.07	<b>17</b> <b>Cl</b> 35.45	<b>18</b> <b>Ar</b> 39.95
<b>19</b> <b>K</b> 39.10	<b>20</b> <b>Ca</b> 40.08	<b>21</b> <b>Sc</b> 44.96	<b>22</b> <b>Ti</b> 47.88	<b>23</b> <b>V</b> 50.94	<b>24</b> <b>Cr</b> 52.00	<b>25</b> <b>Mn</b> 54.94	<b>26</b> <b>Fe</b> 55.85	<b>27</b> <b>Co</b> 58.93	<b>28</b> <b>Ni</b> 58.69	<b>29</b> <b>Cu</b> 63.55	<b>30</b> <b>Zn</b> 65.39	<b>31</b> <b>Ga</b> 69.72	<b>32</b> <b>Ge</b> 72.61	<b>33</b> <b>As</b> 74.92	<b>34</b> <b>Se</b> 78.96	<b>35</b> <b>Br</b> 79.90	<b>36</b> <b>Kr</b> 83.80
<b>37</b> <b>Rb</b> 85.47	<b>38</b> <b>Sr</b> 87.62	<b>39</b> <b>Y</b> 88.91	<b>40</b> <b>Zr</b> 91.22	<b>41</b> <b>Nb</b> 92.91	<b>42</b> <b>Mo</b> 95.94	<b>43</b> <b>Tc</b> 98.91	<b>44</b> <b>Ru</b> 101.07	<b>45</b> <b>Rh</b> 102.91	<b>46</b> <b>Pd</b> 106.42	<b>47</b> <b>Ag</b> 107.87	<b>48</b> <b>Cd</b> 112.41	<b>49</b> <b>In</b> 114.82	<b>50</b> <b>Sn</b> 118.71	<b>51</b> <b>Sb</b> 121.76	<b>52</b> <b>Te</b> 127.60	<b>53</b> <b>I</b> 126.90	<b>54</b> <b>Xe</b> 131.29
<b>55</b> <b>Cs</b> 132.91	<b>56</b> <b>Ba</b> 137.3	<b>57-71</b>	<b>72</b> <b>Hf</b> 178.49	<b>73</b> <b>Ta</b> 180.95	<b>74</b> <b>W</b> 183.84	<b>75</b> <b>Re</b> 186.21	<b>76</b> <b>Os</b> 190.23	<b>77</b> <b>Ir</b> 192.22	<b>78</b> <b>Pt</b> 195.08	<b>79</b> <b>Au</b> 196.97	<b>80</b> <b>Hg</b> 200.59	<b>81</b> <b>Tl</b> 204.38	<b>82</b> <b>Pb</b> 207.19	<b>83</b> <b>Bi</b> 208.98	<b>84</b> <b>Po</b> 208.98	<b>85</b> <b>At</b> 209.99	<b>86</b> <b>Rn</b> 222.02
<b>87</b> <b>Fr</b> 223	<b>88</b> <b>Ra</b> 226	<b>89-103</b>	<b>104</b> <b>Rf</b> 261	<b>105</b> <b>Db</b> 262	<b>106</b> <b>Sg</b> 263	<b>107</b> <b>Bh</b> 264	<b>108</b> <b>Hs</b> 265	<b>109</b> <b>Mt</b> 268									
			<b>57</b> <b>La</b> 138.91	<b>58</b> <b>Ce</b> 140.12	<b>59</b> <b>Pr</b> 140.91	<b>60</b> <b>Nd</b> 144.24	<b>61</b> <b>Pm</b> 144.92	<b>62</b> <b>Sm</b> 150.36	<b>63</b> <b>Eu</b> 151.96	<b>64</b> <b>Gd</b> 157.25	<b>65</b> <b>Tb</b> 158.93	<b>66</b> <b>Dy</b> 162.50	<b>67</b> <b>Ho</b> 164.93	<b>68</b> <b>Er</b> 167.26	<b>69</b> <b>Tm</b> 168.93	<b>70</b> <b>Yb</b> 173.04	<b>71</b> <b>Lu</b> 174.97
			<b>89</b> <b>Ac</b> 227	<b>90</b> <b>Th</b> 232	<b>91</b> <b>Pa</b> 231	<b>92</b> <b>U</b> 238	<b>93</b> <b>Np</b> 237	<b>94</b> <b>Pu</b> 244	<b>95</b> <b>Am</b> 243	<b>96</b> <b>Cm</b> 247	<b>97</b> <b>Bk</b> 247	<b>98</b> <b>Cf</b> 251	<b>99</b> <b>Es</b> 252	<b>100</b> <b>Fm</b> 257	<b>101</b> <b>Md</b> 258	<b>102</b> <b>No</b> 259	<b>103</b> <b>Lr</b> 262

## Приборы и оборудование

При выполнении экспериментальных заданий вам придется кое-что из стеклянной посуды использовать несколько раз. Тщательно мойте ее перед повторным использованием. Вытяжные шкафы и все, что внутри них, рассчитаны на использование несколькими студентами. Номер вашего вытяжного шкафа и номер комнаты вашего инструктора указаны на рабочем месте.

оборудование	оборудование
2 стакана (100 мл)	1 нагревательная плитка с магнитной мешалкой
1 стакан (взвешенный, помеченный "beaker A")	1 магнитик для перемешивания
1 стакан (взвешенный, помеченный "beaker B")	3 капилляра для определения температуры плавления (в пробирочке, помеченной "tube B")
1 стакан (400 мл)	1 измерительная бумажка к капиллярам для измерения температуры плавления
1 пара резинок для удерживания в руках нагретых стаканов	1 градуированная пластиковая пипетка Пастера на 3 мл
1 промывалка с деминерализованной водой (demineralized water) (500 мл)	1 резиновая груша для заполнения пипеток
2 лапки с зажимами для холодильника и колбы	1 пипетка на 25 мл
1 лапка с зажимом и муфтой для бюретки	1 пластиковая пробка (на 29 размер)
1 бюретка (25 мл)	1 стеклокерамическая пластина на плитке
1 воронка для фильтрования под вакуумом ( $\varnothing = 90$ мм)	1 пара защитных очков (если нет своих очков)
1 холодильник со шлифом	1 рулончик pH-индикаторной бумаги
1 колба Эрленмейера (100 мл)	2 пористые керамические пластинки 2.5 см x 2.5 см ("shards")
4 колбы Эрленмейера (300 мл)	2 держателя для лапок
1 г стекловолокна (fibreglass)	1 шпатель
6 бумажных фильтров для задачи 1	1 микрошпатель
6 бумажных фильтров для задачи 2	2 штатива
1 штатив с воронками для фильтрования	1 колба на 500 мл с кольцом для фильтрования под вакуумом
2 складчатых фильтра для задачи 1	1 тефлоновая соединительная муфта на 29 размер
1 воронка для анализа $\varnothing = 80$ мм	4 пробирки
1 воронка для жидкостей $\varnothing = 100$ мм	1 штатив для пробирок
1 воронка для порошков $\varnothing = 80$ мм	1 мерная колба на 100 мл
1 воронка для заполнения бюретки	1 мерная колба на 250 мл
2 стеклянных палочки (15 см)	75 см стеклянная трубка
1 стеклянная палочка (21 см)	1 пинцет
1 мерный цилиндр (10 мл)	1 резиновая лопатка на стеклянной палочке для работы с осадками
1 мерный цилиндр (100 мл)	1 ершик для пробирок

### Реактивы индивидуального пользования, имеющиеся на вашем рабочем месте

№	Реактив	формула	конц.	кол-во	R-код	S-код
1	поликарбонат (polycarbonate)	-	тв.	2.54 г	-	-
2	этанол (ethanol)	$C_2H_5OH$	96 %	150 мл	11	7-16

3	соляная кислота	HCl	25 %	60 мл	36/37/38	26
4	хлорацетат натрия (sodium chloro acetate)	ClCH <sub>2</sub> COONa	тв.	5 г	25-38-50	22-37-45-61
5	гидроксид натрия (sodium hydroxide)	NaOH	тв.	4 г	35	26-37/39-45
6	раствор гидроксида натрия	NaOH	10%	100 мл	35	26-36/37/39-45
7	раствор Na <sub>2</sub> -EDTA (disodium-EDTA solution)	Na <sub>2</sub> -EDTA	0.1000 моль л <sup>-1</sup>	100 мл	22-36/37/38	26-36
8	ацетат натрия (sodium acetate)	CH <sub>3</sub> COONa	тв.	10 г	-	-
9	раствор иодида натрия (sodium-iodide solution)	NaI	10 %	80 мл	-	22-24/25 *
10	раствор тиосульфата натрия (sodium-thiosulfate solution)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01000 моль л <sup>-1</sup>	100 мл	-	-
11	раствор крахмала (starch solution)	-	-	20 мл	-	-
12	серная кислота (sulfuric acid)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 моль л <sup>-1</sup>	50 мл	35	26-30-45
13	раствор сверхпроводника (superconductor solution)	La <sub>x</sub> M <sub>(2-x)</sub> CuO <sub>4</sub>	-	-	22 <sup>1)</sup>	22-24/25 <sup>1)</sup>
14	сверхпроводник твердый (superconductor solid)	La <sub>x</sub> M <sub>(2-x)</sub> CuO <sub>4</sub>	тв.	250 мг	22	22-24/25
15	индикатор ксиленоловый оранжевый (xylenol orange)	-	тв.	500 мг	8	16-41
27	бисфенол А (bisphenol A) <sup>2)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	тв.		36/37/38-43	24-26-37
28	бисфенол А <sup>3)</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	тв.		36/37/38-43	24-26-37

<sup>1)</sup> для твердого соединения

<sup>2)</sup> будет выдан инструктором по вашей просьбе в ходе выполнения задачи 1

<sup>3)</sup> будет выдан в комнате вашего инструктора после завершения первой стадии синтеза в задаче 1

### Реактивы общего пользования (в вытяжном шкафу)

№	Реактив	Формула	конц.		R-код	S- код
16	уксусная кислота (acetic acid)	CH <sub>3</sub> COOH	2 моль л <sup>-1</sup>		10-35	23.2-26-45
17	раствор аммиака (ammonia solution)	NH <sub>3</sub> (aq)	25 %		34-50	26-36/37/39-45-61
18	раствор карбоната аммония (ammonium-carbonate solution)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 моль л <sup>-1</sup>		36/37/38 *	26-37/39 *
19	раствор оксалата аммония (ammonium-oxalate solution)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.25 моль л <sup>-1</sup>		21/22 *	24/25 *
20	раствор сульфата аммония (ammonium-sulfate solution)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 моль л <sup>-1</sup>		-	-
21	Раствор сульфата кальция (calcium-sulfate solution)	CaSO <sub>4</sub>	насыщ.		-	-
22	хлорная кислота (perchloric acid)	HClO <sub>4</sub>	10 %		34	23-26-36-45
23	раствор дихромата калия (potassium-dichromate solution)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.05 моль л <sup>-1</sup>		43	24-37-45-60

\* для твердого соединения

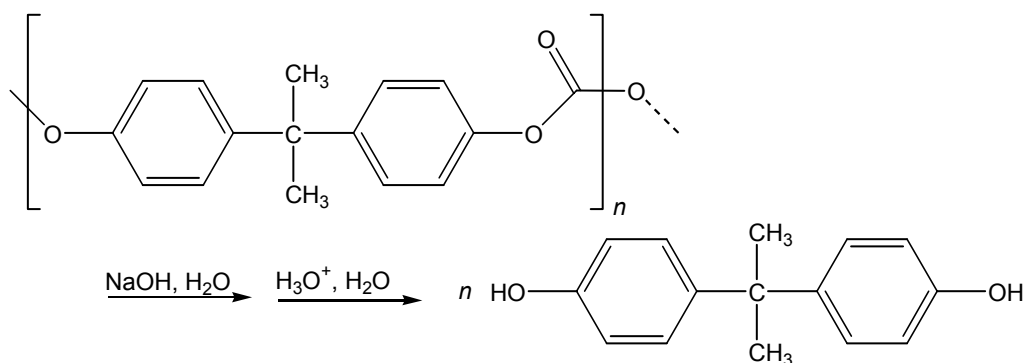
### Реактивы для выполнения холостых опытов (можно получить у инструктора):

№	Реактив	Формула	конц.		R-код	S- код
24	дигидрат хлорида бария (barium-chloride dihydrate)	BaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	тв.		20-25	45
25	гексагидрат хлорида кальция (calcium-chloride hexahydrate)	CaCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	тв.		36	22-24
26	гексагидрат хлорида стронция (strontium-chloride hexahydrate)	SrCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	тв.		-	22-24/25

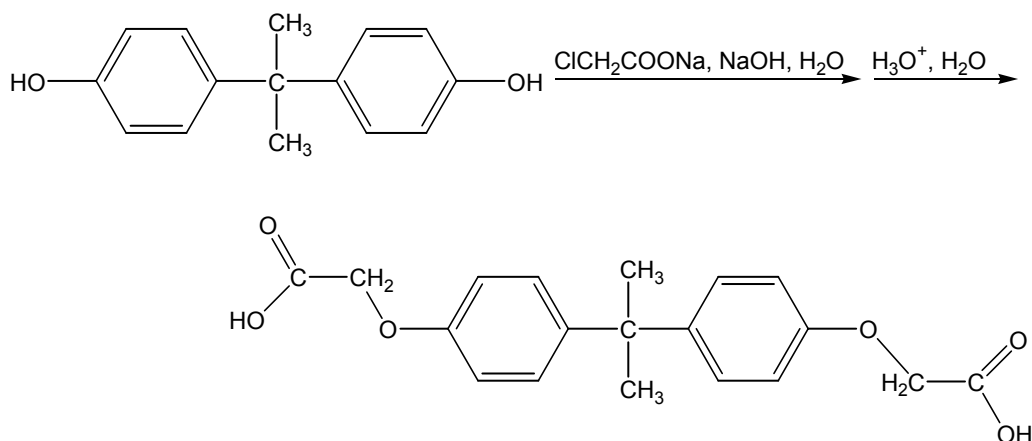
# 1. Двухстадийный органический синтез бис(карбоксиметилового) простого эфира бисфенола А

## Введение

На первой стадии синтеза при щелочном гидролизе поликарбоната образуется натриевая соль бисфенола А, которая при добавлении кислоты превращается в свободный 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (бисфенол А).



На второй стадии бисфенол А реагирует с хлорацетатом натрия с образованием бис(карбоксиметилового) простого эфира бисфенола А.



- На каждой стадии Вы должны выделить продукт.  
(Высушивание и взвешивание продуктов будет выполнено организаторами.)
- Вы должны заполнить три капилляра продуктом второй стадии для определения его температуры плавления.  
(Организаторы самостоятельно заполняют капилляры продуктом первой стадии.)  
(Температуры плавления будут определены организаторами.)
- Как только Вы отдадите организаторам стакан А с продуктом первой стадии, вам выдадут 2.00 г бисфенола А в качестве исходного вещества для проведения второй стадии синтеза.
- Ответьте на все вопросы в листе ответов **P1**.
- Не снимайте стеклокерамическую пластинку с плитки с магнитной мешалкой в течение всей работы.

## Методика

### Стадия 1. Получение бисфенола А

#### Получение:

- Поместите весь поликарбонат (No. 1) (2.54 г, взвешен предварительно), весь гидроксид натрия (No. 5) (4.0 г, взвешен предварительно) и 3 мл деминерализованной воды в 100 мл колбу Эрленмеера со шлифом.
- Закройте колбу пластиковой пробкой и перемешайте содержимое, аккуратно вращая колбу круговыми движениями так, чтобы раствор не касался шлифа. Открывайте колбу время от времени для обеспечения доступа воздуха. При растворении гидроксида натрия реакционная смесь сильно нагревается.
- После перемешивания в течение примерно 4 минут выньте пластиковую пробку, поместите внутрь колбы магнитик для перемешивания и поставьте колбу на плитку. Снабдите колбу обратным холодильником. Для соединения колбы и холодильника используйте тefлоновую муфту. Прочно закрепите прибор в штативе.
- Добавьте 20 мл этанола (No. 2) через холодильник, не прекращая перемешивания реакционной смеси на мешалке.
- Нагревайте реакционную смесь с обратным холодильником в течение 60 минут. В начале установите нагрев плитки на максимум. Когда смесь начнет закипать, аккуратно убавьте нагрев так, чтобы смесь кипела равномерно и не слишком бурно.
- В процессе нагревания образуется белый осадок.

**Настоятельно рекомендуем Вам начать выполнение задачи по аналитической химии, пока реакционная смесь греется в течение 60 мин.**

#### Выделение:

- Через 1 час прекратите нагревание, дайте реакционной смеси остыть до комнатной температуры, отсоедините холодильник, прилейте 25 мл деминерализованной воды и перенесите реакционную смесь в стакан на 400 мл. Ополосните колбу Эрленмеера 25 мл деминерализованной воды и перелейте ее в тот же стакан на 400 мл.
- Доведите объем смеси в стакане до 150 мл деминерализованной водой.
- Если реакционная смесь не прозрачна, ее необходимо отфильтровать через стекловолокно (подписано fibreglass) в колбу Эрленмеера.
- Медленно добавьте 15 мл соляной кислоты (No. 3), перемешивая при этом смесь стеклянной палочкой. При этом выпадает маслянистый (а иногда кристаллический) осадок.
- Попросите у инструктора несколько кристалликов бисфенола А в качестве затравки, чтобы ускорить процесс кристаллизации.
- Тщательно перемешайте реакционную смесь стеклянной палочкой. Для количественной кристаллизации повторяйте время от времени перемешивание смеси до тех пор, пока жидкость над осадком не станет практически прозрачной.
- Отделите сырой продукт фильтрованием под вакуумом, промойте на фильтре двумя порциями деминерализованной воды по 10 мл и перенесите продукт количественно в предварительно взвешенный стакан, подписанный *beaker "A"*.

- **Отнесите стакан, подписанный *beaker "A"*, с продуктом в комнату вашего инструктора.**
- После этого Вам выдадут небольшую баночку с 2.00 г бисфенола А (No. **28**), который Вы используете как исходное вещество для второй стадии.
- Вы должны расписаться в том, что сдали продукт первой стадии и получили исходное вещество для второй стадии. Если Вам не удалось получить бисфенол А на первой стадии, принесите пустой стакан, подписанный *beaker "A"*, в комнату инструктора, и Вам выдадут исходное вещество для второй стадии.

## **Стадия 2. Реакция бисфенола А с хлоруксусной кислотой с образованием бис(карбоксиметилового) простого эфира бисфенола А**

### **Получение:**

- Перенесите весь полученный от организаторов бисфенол А (No. **28**) в чистую 100 мл колбу Эрленмеера со шлифом.
- Добавьте 10 мл водного раствора гидроксида натрия (No. **6**), 1 мл деминерализованной воды и поместите в колбу магнитик для перемешивания.
- Поставьте колбу на плитку. Снабдите колбу обратным холодильником. Для соединения колбы и холодильника используйте тефлоновую муфту. Прочно закрепите прибор в штативе.
- Нагревайте реакционную смесь, аккуратно перемешивая на мешалке, до полного просветления раствора.
- Уберите плитку, отсоедините холодильник и внесите в реакционную смесь 5.0 г натриевой соли хлоруксусной кислоты (No. **4**).
- Соедините снова колбу с обратным холодильником и нагревайте смесь при интенсивном перемешивании в течение 30 мин.
- При нагревании сначала образуется прозрачный раствор. Иногда при этом выпадает некоторое количество белого осадка. Если вся реакционная смесь становится твердой в ходе реакции, Вы **должны немедленно прекратить** нагревание.
- По окончании нагревания аккуратно внесите 50 мл этанола (No. **2**) через обратный холодильник (избегайте резкого вскипания смеси!). Нагревайте смесь с обратным холодильником при перемешивании на мешалке в течение 5 мин. При этом выпадает белый осадок или заканчивается процесс кристаллизации, начавшийся ранее.

### **Выделение:**

- Оставьте реакционную смесь на 5 мин для охлаждения. После этого внесите еще одну 50 мл порцию этанола (No. 2) и интенсивно перемешайте смесь на мешалке. Затем количественно перенесите реакционную смесь в стакан.
- Уберите магнитик для перемешивания из смеси и отфильтруйте реакционную смесь под вакуумом. Смойте со стенок твердые остатки продукта на фильтр 10 мл этанола. Промойте осадок на фильтре двумя другими 10 мл порциями этанола (No. 2). Фильтрат, который может содержать твердые частички, следует вылить в емкость для органических отходов.
- Количественно перенесите осадок в стакан, положите в стакан магнитик для перемешивания и растворите осадок в 150 мл деминерализованной воды. Смесь надо интенсивно перемешивать. Большие твердые частички следует измельчить шпателем.
- Если полученный раствор непрозрачен, его надо отфильтровать через складчатый бумажный фильтр в колбу Эрленмеера.
- Медленно прибавляйте 5 мл соляной кислоты (No. 3) к реакционной смеси при постоянном перемешивании. В результате этого образуется белый осадок.
- Отделите сырой продукт фильтрованием под вакуумом, промойте двумя 10 мл порциями деминерализованной воды и перенесите количественно в предварительно взвешенный стакан, подписанный *beaker "B"*.
- Отберите микрошпателем немного продукта, измельчите его и высушите на пористой керамической пластинке (лежит в баночке, подписанной "shard"). Заполните три капилляра измельченным высушенным продуктом. Используйте 75 см стеклянную трубку и измерительную бумажную полоску для того, чтобы плотно набить капилляр на 5 мм высоту.
- Поместите все три капилляра в пробирку, подписанную *test tube "B"* с Вашим кодом, и сдайте ее инструктору вместе со стаканом, подписанным *beaker "B"*. После сдачи пробирки и стакана распишитесь.

## ЛИСТ ОТВЕТОВ

**1.1 Имеется 2.54 г поликарбоната. Рассчитайте теоретический выход бисфенола А в граммах.** (2 балла)

Теоретический выход бисфенола А:

 г

**1.2 Рассчитайте теоретический выход в граммах бис(карбоксиметилового) простого эфира бисфенола А, полученного из 2.00 г бисфенола А.** (2 балла)

Теоретический выход бис(карбоксиметилового) простого эфира бисфенола А:

 г

**1.3 В целевом продукте, полученном на второй стадии синтеза, могут**

**присутствовать побочные продукты. Напишите структурные формулы двух наиболее вероятных побочных продуктов.** (6 баллов)

**1.4 Стадия 1, выход продукта (измеряют организаторы):** (30 баллов)

**1.5 Стадия 1, температура плавления продукта (измеряют организаторы):** (10 баллов)

**1.6 Стадия 2, выход продукта (измеряют организаторы):** (30 баллов)

**1.7 Стадия 2, температура плавления продукта (измеряют организаторы):**(20 баллов)

## 2. Качественный и количественный анализ сверхпроводника (113 баллов)

### Введение

Сверхпроводники на основе купрата лантана ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) имеют состав  $\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).

Эта задача состоит из двух частей:

- качественное определение щелочноземельного металла(ов)
- количественное определение лантана и меди.

Считывайте показания с бюретки с максимально возможной точностью.

Записывайте свои результаты на листах ответов.

Ответьте на все вопросы к задачам. Выполните расчеты и запишите полученные результаты с необходимой точностью.

Выполнение этой задачи вы можете начинать либо с качественной, либо с количественной части.

### Методика

**2.1 Качественное определение щелочноземельного металла (металлов).** (Если вытяжной шкаф занят, начинайте выполнять титрование, которое описано в п. 2.2).

В этой части эксперимента вы должны использовать твердый образец сверхпроводника ( $\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ ; № 14).

Сначала лантан необходимо отделить в форме нерастворимого осадка.

**Все этапы этого эксперимента следует выполнять в вытяжном шкафу !**

Перенесите весь образец в стакан и растворите его в примерно 5 мл хлорной кислоты (№ 22) при нагревании. После полного растворения образца добавьте 5 мл деминерализованной воды.

Охладите раствор до слегка теплого состояния.

Добавьте примерно 5 мл деминерализованной воды, а затем раствор аммиака (№ 17) до щелочной среды раствора. Лантан осаждается в виде гидроксида, а медь образует интенсивно-синий аммиачный комплекс. Осадок отфильтруйте и промойте небольшим количеством деминерализованной воды.

Добавьте к фильтрату избыток раствора карбоната аммония (№ 18) и прокипятите смесь в течение нескольких минут. Щелочноземельный металл(ы) осаждается в виде карбоната(ов). Осадок отфильтруйте и промойте пару раз небольшими порциями деминерализованной воды.

Затем осадок растворите в уксусной кислоте (№ 16). Добавьте ацетат натрия (№ 8) и избыток раствора дихромата калия (№ 23). Если в образце присутствует барий, вы-

падет желтый осадок  $\text{BaCrO}_4$ . Прокипятите смесь в течение 1 минуты, а затем отфильтруйте осадок хромата бария.

(Если осадок хромата бария не образовался, все равно продолжайте работу как описано далее).

К прозрачному фильтрату добавьте раствор аммиака (№ 17) до щелочной реакции среды. Затем добавьте избыток раствора карбоната аммония (№ 18) и прокипятите реакционную смесь в течение нескольких минут. Если в образце присутствовали стронций или кальций (или они оба), образуется осадок карбоната(ов).

Если осадок образовался, отфильтруйте его и промойте пару раз деминерализованной водой, а затем растворите осадок в смеси, состоящей из примерно 2 мл деминерализованной воды и нескольких капель соляной кислоты (№ 3). Полученный раствор разделите пополам в две пробирки.

- В первую пробирку добавьте насыщенный раствор сульфата кальция (№ 21). Если в образце присутствовал стронций, образуется небольшое количество белого осадка сульфата стронция. Для того чтобы ускорить образование осадка, вы можете потереть внутреннюю поверхность пробирки стеклянной палочкой.
- Во вторую пробирку добавьте раствор сульфата аммония (№ 20). Если в образце присутствовал стронций или кальций (или они оба), выпадает белый осадок сульфата(ов). Отфильтруйте осадок.

Добавьте к фильтрату 1 мл раствора оксалата аммония (№ 19). Если в образце присутствовал кальций, выпадает осадок оксалата кальция.

## 2.2 Количественное определение суммарного содержания лантана и меди

### Приготовление исходного раствора образца сверхпроводника

В мерной колбе находится раствор образца сверхпроводника ( $\text{La}_x\text{M}_{(2-x)}\text{CuO}_4$ , растворенный в хлорной кислоте; № 13).

Разбавьте этот раствор деминерализованной водой до объема 250,0 мл. Далее этот раствор будет называться "исходным раствором".

Перенесите 25.00 мл исходного раствора в коническую колбу Эрленмеера.

Добавьте к этому раствору примерно 5-6 полных (с горкой) шпателей ацетата натрия ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; № 8) и 2 микрошпателя индикатора ксиленолового оранжевого (№ 15), а затем разбавьте деминерализованной водой до объема примерно 75 мл.

Перед выполнением следующей операции значение pH полученного раствора должно быть около 6. В противном случае добавьте дополнительное количество ацетата натрия.

Оттитруйте приготовленный раствор раствором  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$  (№ 7). В результате титрования цвет раствора должен измениться с исходного светло-фиолетового на

яркий светло-зеленый в конечной точке. (В ходе титрования цвет раствора может несколько раз изменяться).

Повторите титрование необходимое число раз.

### **2.3 Количественное определение содержания меди**

Перенесите 25.00 мл исходного раствора в мерную колбу (на 100 мл) и доведите деминерализованной водой объем до 100,0 мл.

Для каждого титрования перенесите 25.00 мл раствора, полученного после разбавления, в коническую колбу Эрленмейера и добавьте раствор гидроксида натрия (№ 6) до щелочной реакции среды. При этом образуется голубой осадок. Добавляйте серную кислоту (№ 12) до полного растворения голубого осадка. Полученная смесь должна иметь кислую среду (**pH 1-2**) и будет содержать небольшое количество белого осадка. Добавьте 10 мл раствора иодида натрия (№ 9) и перемешивайте содержимое, вращая колбу Эрленмейера, в течение примерно 1 минуты. Оттитруйте содержимое колбы раствором тиосульфата натрия (№ 10). Перед концом титрования добавьте немного раствора крахмала (№ 11) в качестве индикатора. Титруйте до тех пор, пока раствор не будет оставаться бесцветным по меньшей мере в течение 60 секунд.

Повторите титрование необходимое число раз.

ЛИСТ ОТВЕТОВ

**2.1 Какой(ие) щелочно-земельный металл(ы) входит(ят) в состав сверхпроводника?**

Отметьте только один вариант!

(30 баллов)

- Ca  Sr  Ba   
Ca и Sr  Ca и Ba  Sr и Ba   
Ca и Sr и Ba

Завершите следующие уравнения реакций:

(2 балла)

**2.2 Количественное определение суммарного содержания лантана и меди.** (35 баллов)

Титрование №	$V_{\text{исходн}}$ (мл)	$V_{\text{конечн}}$ (мл)	$V$ (мл)
1			
2			
3			
...			
...			
...			

Объем 0.1000 моль л<sup>-1</sup> раствора ЭДТА на одно титрование  $V = \_ \text{ мл}$ **2.3 Количественное определение содержания меди.**

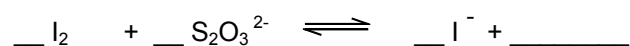
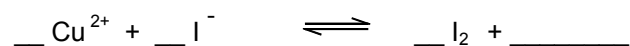
(35 баллов)

Титрование №	$V_{\text{исходн}}$ (мл)	$V_{\text{конечн}}$ (мл)	$V$ (мл)
1			
2			
3			
...			
...			
...			

Объем 0.01000 моль л<sup>-1</sup> раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на одно титрование  $V = \_ \text{ мл}$ 

Завершите следующие уравнения реакций:

(3 балла)



**2.4** Масса (в мг) меди в исходном растворе,  
масса (в мг) лантана в исходном растворе.

(3 балла)

расчеты:

масса Cu  $m(\text{Cu}) = \underline{\hspace{2cm}}$  мг

масса La  $m(\text{La}) = \underline{\hspace{2cm}}$  мг

**2.5** В некотором аналогичном опыте с тем же сверхпроводником, который вы анализировали, на титрование потребовалось 39.90 мл 0.1000 моль л<sup>-1</sup> раствора ЭДТА и 35.00 мл 0.01000 моль л<sup>-1</sup> раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рассчитайте значение x в формуле La<sub>x</sub>M<sub>(2-x)</sub>CuO<sub>4</sub> (M = Ca и/или Sr и/или Ba) и приведите точную конкретную формулу сверхпроводника

(5 баллов)

расчеты:

значение x:  $\underline{\hspace{2cm}}$

формула:  $\underline{\hspace{2cm}}$