

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ – 2004

ЗАДАНИЯ (9,10,11 классы)

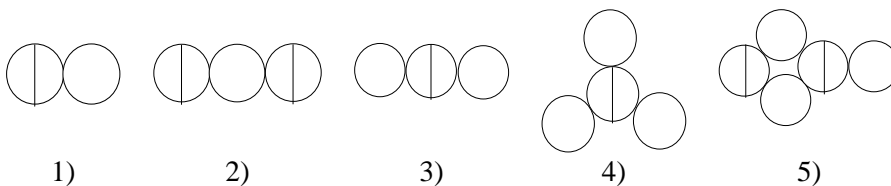
ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1.

*"За ручкою руку опустишь в карман -
а дальше ответ однозначен..."*
(Бахыт Кенжеев)

"Селитренный газ, согласно Кирвану, имеет удельный вес 1,19; согласно Дэви 1,102; последнее и теперь является наилучшим приближением, поскольку это показывают мои опыты. Этот газ чрезвычайно вреден при вдыхании его в разбавленном состоянии: в чистом состоянии он мгновенно убивает. Селитряный газ, как уже было замечено, разлагается электричеством; половина азота освобождается, а другая половина соединяется с выделившимся кислородом и образует селитреную кислоту. Согласно анализу Дэви по углю, селитренный газ состоит из 2,2 частей азота и трех частей кислорода по весу или почти 42% азота и 58% кислорода; это то же, что я получаю путем электризации и другими средствами.

Др. Генри недавно открыл, что селитренный газ разлагается аммиачным газом; если смешать оба газа над ртутью в эвдиометре Вольта, то электрической искры оказывается достаточно для того, чтобы их взорвать. Если присутствует избыток селитренного газа, то продуктами являются азотный газ и вода с небольшим количеством селитреной кислоты; если присутствует избыток аммиака, то получают азотный газ, вода и водород. Если аммиачный газ пропускать через трубку, наполненную раскаленным докрасна пиролюзитом, то, как нашел др. Мильнер, образуется селитренный газ."



(“Джон Дальтон” (сборник избранных работ по атомистике 1802-1810), Л., 1940, стр 129)

1. Определите состав "селитренного газа" (формула).
2. С какой точностью определили "удельный вес" Кирван и Дэви (отн. %)?
3. Напишите уравнение реакции "разложения электричеством селитренного газа".
4. Напишите уравнение реакции "селитренного газа с аммиачным газом в эвдиометре". Как меняется объем в результате реакции, если использовать стехиометрическую смесь (после приведения продуктов к исходным условиям)?
5. Оцените точность результатов химического анализа "селитренного газа" по Дэви (ошибка в относительных %).
6. Напишите уравнение реакции "аммиачного газа с пиролюзитом".

7. Предложите уравнения реакций получения "селитренного газа" (два примера).
8. На рисунке в конце текста приведены формулы, которыми пользовался Дж. Дальтон для соединений азота. Определите под каким номером обозначен "селитренный газ", каким составам соответствуют другие формулы.

Задача 9-2.

"И все ж, став записным пиитом, я по-иному подхожу к старинным истинам избитым, поскольку ясно и ежу ..."
(Бахыт Кенжеев)

В 1923 г. А. Кэмпбелл изучал растворение металлов в азотной кислоте. Согласно его данным, при растворении 6,714 г некоторого металла в 25%-ной азотной кислоте выделяется 1500 мл газовой смеси, содержащей окись азота ($\varphi = 39,0\%$, $w = 53,81\%$), закись азота ($\varphi = 21,0\%$) и ещё один компонент.

1. Установите название третьего компонента газовой смеси и рассчитайте его массовую долю.
2. Рассчитайте плотность выделившейся смеси газов при н.у.
3. Какой металл растворял в своих опытах Кэмпбелл? Ответ подтвердите расчетом.
4. Приведите суммарное уравнение изученной Кэмпбеллом реакции (в расчете на 1 моль металла).
5. Какие химические реакции возможны при нагревании выделившейся смеси газов?

Задача 9-3.

"...обнаружить истину, из числа тех, что спят в земле, и рудничной соли, и любовной влаги."
(Бахыт Кенжеев)

Минерал **термонаитрит** встречается в виде выцветов в аридных областях, в отложениях фумарол. Его плотность составляет $2,255 \text{ г/см}^3$, твердость 1 - 1,5. Минерал легко растворяется в воде. Если растворить 45 г **термонаитрита** в 100 г воды при $80 \text{ }^\circ\text{C}$, то при охлаждении до $20 \text{ }^\circ\text{C}$ можно выделить 65,35 г другого минерала (**II**). При аккуратном добавлении к оставшемуся раствору 25 мл 36%-ного раствора соляной кислоты (пл. $1,18 \text{ г/см}^3$) образуется 103,23 г раствора, при испарении которого досуха получается 15,72 г еще одного минерала (**III**). Растворение в воде этих минералов сопровождается различными тепловыми эффектами (см. таблицу).

Минерал	масса минерала, г	масса воды, г	$\Delta t, \text{ }^\circ\text{C}$
термонаитрит	5,44	100	+1,05
II	3,97	200	-1,08
III	3,24	200	-0,34

1. Определите состав минералов (формулы).

2. Предложите названия минералов **II, III**.
3. Рассчитайте тепловой эффект растворения минералов (кДж/моль), можно считать теплоемкость образующихся растворов равной теплоемкости воды (4,18 Дж/г·град).
4. При длительном выдерживании в сушильном шкафу при 100 °С минерал **II** превращается в термонатрит. Рассчитайте тепловой эффект для этой реакции (кДж/моль) и изменение массы (%).
5. Для указанных минералов нарисуйте качественные графические зависимости растворимости от температуры (s - ось абсцисс, t – ось ординат).
6. Какой элемент, на Ваш взгляд, обязан своим названием минералу **III**?

Задача 9-4.

«пытаясь в мире добавить что-то, как соль на кончике ножа...»

(Бахыт Кенжеев «Из старых тетрадей»)

При длительном электролизе насыщенного раствора гидрокарбоната калия (при охлаждении, $I=250$ мА, $U > 16$ В, платиновые электроды) выпадают голубоватые, похожие на лед, кристаллы (пл. 2,14 г/см³). При нагревании выше 140°С соединение разлагается, теряя в массе 30,3%. Плотность газообразных продуктов по воздуху 1,38. Навеска вещества массой 0,1000 г была растворена в 10 мл 10%-ного раствора KI, подкисленного серной кислотой. На титрование образовавшегося иода пошло 10,1 мл 0,1 М раствора тиосульфата натрия.

1. Определите состав полученного вещества (формула).
2. Напишите уравнение реакций синтеза, термического разложения и анализа полученного препарата.
3. Напишите уравнение реакции полученного вещества с разбавленным раствором серной кислоты.
4. Почему, на Ваш взгляд, для синтеза был использован гидрокарбонат калия, а не более доступный гидрокарбонат натрия?
5. Каково, по Вашему мнению, строение (геометрическое) полученного соединения (рисунок).
6. Какое из известных Вам соединений получают аналогичным способом? Какими сходными свойствами они обладают (уравнения реакций)?

Задача 9-5.

*"Дай-ка поделимся, милый, добычей,
всю аккуратно сочтем."
(Бахыт Кенжеев)*

В четыреххлористом углероде (600 мл) растворили бесцветную жидкость (200 г, пл. $1,57 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{кип.}} = 75,3 \text{ }^\circ\text{C}$), которую можно получить при взаимодействии двух простых желтоватых веществ. К полученному раствору при перемешивании и охлаждении добавили 75 мл воды. После расслоения реакционной смеси нижний слой был отделен на делительной воронке, прогрет до $60 \text{ }^\circ\text{C}$ на водяной бане с вакуумированием. После кристаллизации в вакуумном эксикаторе было получено бесцветное кристаллическое вещество (пл. $1,65 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл.}} = 74 \text{ }^\circ\text{C}$) с выходом 90%.

Навеску полученного вещества массой 0,5986 г растворили в воде. Объем раствора довели до 100 мл. На титрование аликвоты 10 мл полученного раствора расходуется 7,3 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия при использовании в качестве индикатора метилового красного (рН перехода красный - желтый 4,2 - 6,2), а при использовании в качестве индикатора фенолфталеина (рН перехода 8,0 - 9,6 бесцветный - малиновый) расходуется 14,6 мл 0,1 М раствора гидроксида натрия. Нейтральный (по фенолфталеину) раствор дает белый осадок с раствором хлорида бария, а с нитратом серебра образующийся белый осадок достаточно быстро темнеет.

1. Определите состав синтезированного вещества (формула), предложите его название.
2. Какое строение имеет данное вещество (графическая формула и геометрическое строение - рисунок.)?
3. Напишите уравнение реакции синтеза.
4. Напишите уравнение реакции получения исходной жидкости.
5. Напишите уравнения реакций полученного вещества с гидроксидом натрия, хлоридом бария, нитратом серебра.

Задача 9-6.

"В чем же соль того завета..."
(Бахыт Кенжеев)

Рассмотрите перечень солей, представленных в данной таблице:

K_2SO_4	KHSO_4	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	K_2CO_3	KHCO_3	KH_2PO_4
K_2HPO_4	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	K_2SO_3	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$	K_2S	KHS

Константы диссоциации (K_a) некоторых кислот представлены в следующей таблице:

кислота	K_a	$\text{p}K_a = -\lg K_a$	кислота	K_a	$\text{p}K_a = -\lg K_a$
H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,9	H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$	6,35
H_2SO_3	$K_1 = 1,58 \cdot 10^{-2}$	1,8		$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$	10,33
	$K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$	7,20	H_3PO_4	$K_1 = 7,52 \cdot 10^{-3}$	2,12

H ₂ S	K ₁ =6·10 ⁻⁸	7,2		K ₂ =6,31·10 ⁻⁸	7,20
	K ₂ =1·10 ⁻¹⁴	14,0		K ₃ =1,26·10 ⁻¹²	11,9

- Из первой таблицы приведите примеры солей, которые являются по составу: а) кислыми; б) средними.
- Из первой таблицы приведите примеры солей, водные растворы которых будут: а) нейтральными (рН = 7 ± 1); б) щелочными; в) кислыми.
- Приведите уравнения реакций (в краткой ионной форме), определяющих среду раствора.
- Рассчитайте массу и концентрацию (можно по отдельным ионам) раствора, который образуется при сливании 100 мл 1 М раствора K₂CO₃ и 50 мл 1 М раствора K₂S₂O₇. (Плотности растворов можно принять за 1,1 г/мл).
- Напишите уравнения реакций, происходящих при добавлении раствора BaCl₂ к растворам K₂SO₄; KHSO₄; K₂S₂O₇; K₂CO₃; KHCO₃; K₂HPO₄.
- Приведите реакции взаимного превращения солей, используя не более одного дополнительного реактива (не приведенного в данном списке, вода не учитывается) для групп: а) K₂SO₄, KHSO₄, K₂S₂O₇; б) K₂CO₃, KHCO₃; в) KH₂PO₄, K₂HPO₄, K₄P₂O₇. Укажите условия проведения реакций (водный раствор, расплав, температурные условия, ...).

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1.

Два металла **А** и **Б** находятся в одном периоде Периодической системы. Если металл **А** использовать в качестве анода при электролизе 40% раствора едкого натра и по завершении добавить в получившийся электролит твердого едкого кали, то из раствора выделяется **соединение 1**, изоморфное манганату или сульфату калия. На титрование иода, который выделяется при взаимодействии 19,8 мг **соединения 1** с иодидом натрия в кислой среде, идет 10,0 мл 0,04М раствора тиосульфата натрия.

При взаимодействии 0,1 г металла **Б** с соляной кислотой выделяется 0,07л водорода (н.у). При электролизе в нейтральной и щелочной среде металл **Б** используется в качестве нерастворимого анода. Металлы **А** и **Б** образуют интерметаллид, в котором соотношение атомов 1:1. Этот интерметаллид способен растворять водород и 0,1 г интерметаллида обратимо растворяет 21,5 мл водорода (н.у), образуя **соединение 2**

1. Установите металлы **А** и **Б**.
2. Установите состав соединений 1 и 2.
3. Для чего можно использовать соединение 2.

Задача 10-2.

В книге Н.Н.Зинина «Работы казанского периода» описано выделение и свойства органического соединения, которое плавится при 50°C, кипит около 300°C, перегоняется без разложения, представляет собой шелковисто-белые кристаллы в виде плоских игл:

«Нафталидам имеет своеобразный, сильный, неприятный запах и острый, горький, едкий вкус. Он почти не растворим в воде и легко растворяется в винном спирте и эфире. Нафталидам не дает щелочной реакции на лакмус, из всех своих солей вытесняется аммиаком. Он соединяется со всеми кислотами, образуя белые соли, большей частью легко кристаллизующиеся.»

Его состав определяли по следующим данным:

(оп.1) «0,341 г перегнанного нафталидама при сожжении с окисью меди дали 0,203 воды и 1,0483 углекислоты, что соответствует 6,61% водорода и 83,84% углерода

(оп.2) 0,361 г ...нафталидама... при сожжении с хромовокислым свинцом дали 0,2312 воды и 1,1105 углекислоты, что соответствует 6,40% водорода и 83,90% углерода.

(оп.3) 0,543 г вещества, сожженные по методу Вилля и Варентрапа дали 0,8380 платинохлористоводородного аммония, это соответствует 9,62% азота

Из винного спирта солянокислый нафталидам выпадает в виде маленьких блестящих чешуек.

(оп.4) 0,3339 г возогнанной (солянокислой) соли при сожжении с окисью меди дали 0,1687 воды и 0,8153 углекислоты, следовательно в 100:5,61% водорода и 66,59% углерода.

(оп.5) 0,3608 г возогнанной соли при сожжении с чистой негашеной известью и окисью меди дали 0,2784 г хлористого серебра; соль следовательно, содержит 19,03% хлора.»

Результаты опытов представлены в таблице

Опыт %	1	2	3	4	5
C	83,84	83,9	–	66,59	
H	6,61	6,40		5,61	
N	–	–	9,62		
Cl	–	–	–	–	19,03

1. Что такое винный спирт?
2. По данным опытов 1-5 установите брутто-формулу «нафталидама».
3. Напишите уравнения реакций в 1,2,4,5 опытах. Для чего в опытах 1 и 2 используют оксид меди и хромат свинца?
4. На основании описанных свойств предложите графическую формулу «нафталидама», учитывая, что его растворы не обесцвечивают бромную воду. Каково его современное название?
5. Сколько изомеров может быть для соединения, относящегося к классу «нафталидама»?
6. Предложите способ, при котором при действии одинаковых реагентов из одного углеводорода могут быть получены изомеры «нафталидама» (п5).

Задача 10-3.

Некоторая кислородсодержащая кислота образует три ряда солей. Значения pH водных растворов её натриевых солей приведены в таблице:

Соль:	C, моль/л	w,%	ρ , г/мл	pH
Na ₃ Y	0,12	2,42	1,03	12,26
Na ₂ HY				9,15
NaH ₂ Y				4,51

1. Установите формулу и название кислоты. Ответ обоснуйте.
2. Рассчитайте константы кислотности этой кислоты.
3. Запишите основные химические равновесия, имеющие место в растворах указанных натриевых солей, и рассчитайте константы этих равновесий.
4. В каком молярном соотношении следует смешать соли Na₂HY и NaH₂Y для получения нейтрального раствора?

5. Водород, получаемый при действии активных металлов (Zn, Mg) на водный раствор этой кислоты, содержит значительное количество другого газообразного вещества. Какого именно? Приведите его название и уравнение реакции образования. Как очистить водород от этой примеси?
6. Приведите способ лабораторного получения этой кислоты (уравнение реакции).

Задача 10-4.

Основным методом промышленного производства соединения **A** является его получение в процессе комплексной переработки нефелинов. Однако, существует еще несколько промышленных способов:

а) Магнезиальный способ основывается на процессе карбонизации под давлением 0,5-1,8 МПа суспензии активной магнезии (**B**) в водном растворе хлорида калия (1). Осаждаемую двойную соль Энгеля (**B**) отделяют от раствора хлорида магния и разлагают водой (2) или суспензией гидроксида магния (3) при нагревании. Полученная суспензия фильтруется. Активная магнезия возвращается в процесс, а раствор упаривается и из концентрированных растворов выделяют кристаллы, которые после сушки упаковывают в виде товарного продукта.

б) В триметиламиновом методе карбонизации под давлением подвергается смесь растворов хлорида калия и триметиламина (4). В процессе охлаждения полученного раствора выделяются кристаллы (**Г**), которые легко могут быть переведены в целевой продукт (5). Остающееся при этом в растворе соединение (**Д**) после соответствующей обработки (6) возвращается в голову процесса.

в) Формиатный способ сводится к обработке сульфата калия суспензией гидроксида кальция под давлением окиси углерода (7). Отфильтрованный раствор упаривают, а остаток прогревают при 800 °С во вращающейся барабанной печи (8), после чего перекристаллизовывают из воды или предыдущих маточных растворов.

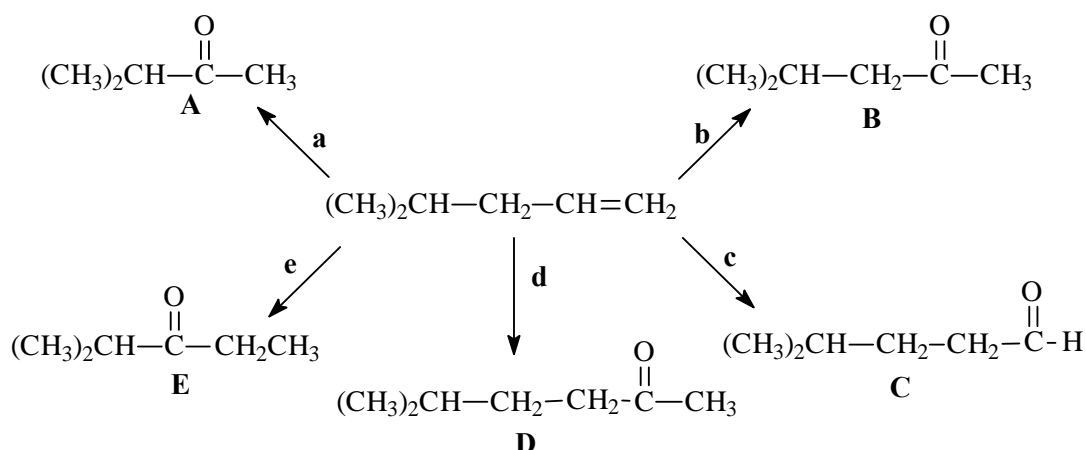
г) Известен процесс, в котором смесь сульфата калия нагревают с углем и известняком (9), а из образующегося плава маточными растворами выщелачивают продукт.

1. О производстве какого продукта идет речь? Рассчитайте точный состав самого продукта, активной магнезии и двойной соли Энгеля. В Вашем распоряжении имеются следующие данные по их термолизу: при нагревании соединений **A** и **B** до 200 °С они теряют 16,36 и 40,19 % массы соответственно, причем 10,00 г **B** выделяют 7561 мл газообразных продуктов ($t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ атм}$). При нагревании **B** и **B** от 20 до 700 °С потеря массы составляет, соответственно, 70,88 и 57,36 %.

2. Напишите уравнения реакций 1-4. Предложите рациональные способы переработки Г и Д (процессы 5 и 6).
3. Напишите уравнения реакций 7-9. С какой целью процесс 8 проводят во вращающейся барабанной печи? Что произойдет, если ее заменить обычной печью?
4. Способы б) и г) имеют прототипами известные с 1860 и 1790 гг процессы Сольве и Леблана. Чем они отличаются от описанных способов?
5. При комплексной переработке нефелинов, после их спекания с известняком, получают, кроме А, еще 3 ценных промышленных продукта. Какие химические элементы составляют основу нефелинов и какие товарные продукты получают в финале их переработки?

Задача 10-5.

Предложите оптимальные пути синтеза соединений А-Е из 4-метилпентена-1. Укажите реагенты и условия реакций. (Можно использовать другие необходимые органические реагенты).



Задача 10-6.

Пиролиз гексафторацетона в зависимости от температуры протекает по одному из двух направлений (*Journal Chemical Society, 1961, p. 1388*). Ниже 800К в результате реакции образуются преимущественно продукты А и В, а при температуре выше 900К механизм реакции меняется, и основным продуктом разложения $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ являются вещества С и Д.

Ниже приведены значения константы скорости пиролиза k двух индивидуальных реакций, соответствующих двум температурным интервалам.

T, K	750	775	800	925	950	975
k, c^{-1}	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$

Известно, что **A** восстанавливает I_2O_5 , **B** и **C** имеют одинаковый качественный состав, однако $D_{\text{возд}}(\text{B})$ в 1,38 раз превышает $D_{\text{возд}}(\text{C})$, а **D** легко гидролизуется, образуя при этом кислый раствор.

1. Какой порядок имеет реакция разложения $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$?

2. Используя зависимость $k(T)$ в форме уравнения Аррениуса, рассчитайте энергию активации E_a и значение предэкспоненциального множителя A_0 для $T < 850\text{K}$ и $T > 900\text{K}$

$$k = A_0 e^{-E_a/RT}$$

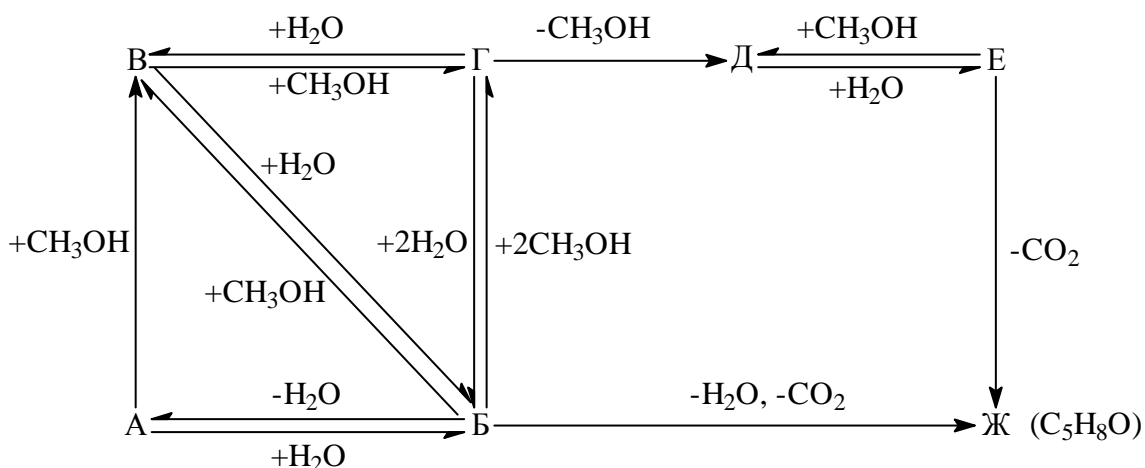
3. Определите вещества **A-D** и напишите уравнения обоих процессов разложения.

4. Приведите пример одного соединения **F**, которое при термическом разложении образует продукт **C**. Напишите уравнение реакции.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1.

Ниже приведена схема превращения некоторых органических соединений:



Известно, что в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения **Ж** имеются три мультиплетных сигнала, обусловленных расщеплением сигнала на атомах водорода у соседних атомов углерода. Кроме того, известно, что соединение **А** имеет похожий спектр ПМР, в котором также три сигнала такой же мультиплетности, отличающиеся лишь по величинам химических сдвигов.

1. Приведите структурные формулы соединений **А** – **Ж** и их названия в соответствии с номенклатурой IUPAC. Ответ мотивируйте.
2. Какие из соединений **А** – **Г** могут существовать в виде двух изомеров?
3. Приведите механизм превращения соединения **Г** в соединение **Д**.
4. Нарисуйте наиболее вероятную пространственную структуру соединения **Д**. Ответ мотивируйте.

Задача 11-2.

Восстановление нафталина в зависимости от используемых реагентов и условий реакции приводит к образованию различных продуктов. В лабораторных условиях широкое распространение получило восстановление металлами в аммиаке или органических аминах. При восстановлении натрием или литием в смеси жидкий аммиак – диэтиловый эфир при -78°C с выходом 98% образуется соединение **А**, содержащее до 1% соединения **В** и следы соединения **С**. Если восстановление проводить в присутствии избытка натрия или лития также в смеси жидкий аммиак – диэтиловый эфир, но затем добавить к реакционной смеси хлорид железа (III) и температуру повысить до -33°C , то

почти с количественным выходом образуется только соединение **В**; в этих же условиях, но в отсутствие хлорида железа (III) также с количественным выходом образуется только соединение **С**. При кипячении с этилатом натрия в этаноле **А** изомеризуется в **В**.

При восстановлении нафталина или соединения **С** литием в низших алифатических аминах (этиламин, диаминоэтан) образуется смесь двух изомерных веществ **Д** и **Е**. При добавлении натрия к раствору нафталина в смеси аммиак – спирт – диэтиловый эфир при -78°C получается соединение **Г**, являющееся изомером **С**.

Известно, что **А**, **В** и **С** при кипячении с перманганатом калия в кислой среде образуют одну и ту же ароматическую кислоту. При окислении **Д** в тех же условиях образуется циклический дикетон **Г**, а при окислении **Е** – кетокислота **Н**. В ПМР-спектре соединения **Г** имеется всего 2 сигнала.

1. Изобразите структурные формулы веществ **А-Н**.

2. Для характеристики жидких ненасыщенных углеводородов часто используют их реакцию с нитрозилхлоридом, приводящую к образованию кристаллических аддуктов. Иногда эти аддукты могут существовать в двух таутомерных формах. Напишите реакцию смеси изомеров **Д** и **Е** с нитрозилхлоридом. Если продукты реакции могут существовать в таутомерной форме, напишите обе формы; если не могут, объясните – почему существует только одна форма.

3. В отличие от **А**, соединение **В** может далее восстанавливаться натрием в спирте. Почему это возможно?

Задача 11-3.

Основным методом промышленного производства соединения **А** является его получение в процессе комплексной переработки нефелинов. Однако, существует еще несколько промышленных способов:

а) Магнезиальный способ основывается на процессе карбонизации под давлением 0,5-1,8 МПа суспензии активной магнезии (**Б**) в водном растворе хлорида калия (1). Осаждаемую двойную соль Энгеля (**В**) отделяют от раствора хлорида магния и разлагают водой (2) или суспензией гидроксида магния (3) при нагревании. Полученная суспензия фильтруется. Активная магнезия возвращается в процесс, а раствор упаривается и из концентрированных растворов выделяют кристаллы, которые после сушки упаковывают в виде товарного продукта.

б) В триметиламиновом методе карбонизации под давлением подвергается смесь растворов хлорида калия и триметиламина (4). В процессе охлаждения полученного раствора выделяются кристаллы (Г), которые легко могут быть переведены в целевой продукт (5). Остающееся при этом в растворе соединение (Д) после соответствующей обработки (6) возвращается в голову процесса.

в) Формиатный способ сводится к обработке сульфата калия суспензией гидроксида кальция под давлением окиси углерода (7). Отфильтрованный раствор упаривают, а остаток прогревают при 800°C во вращающейся барабанной печи (8), после чего перекристаллизовывают из воды или предыдущих маточных растворов.

г) Известен процесс, в котором смесь сульфата калия нагревают с углем и известняком (9), а из образующегося плава маточными растворами выщелачивают продукт.

1. О производстве какого продукта идет речь? Рассчитайте точный состав самого продукта, активной магнезии и двойной соли Энгеля. В Вашем распоряжении имеются следующие данные по их термолизу: при нагревании соединений **А** и **В** до 200 °С они теряют 16,36 и 40,19 % массы соответственно, причем 10,00 г **В** выделяют 7561 мл газообразных продуктов ($t=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ атм}$). При нагревании **Б** и **В** от 20 до 700 °С потеря массы составляет, соответственно, 70,88 и 57,36 %.

2. Напишите уравнения реакций 1-4. Предложите рациональные способы переработки Г и Д (процессы 5 и 6).

3. Напишите уравнения реакций 7-9. С какой целью процесс 8 проводят во вращающейся барабанной печи? Что произойдет, если ее заменить обычной печью?

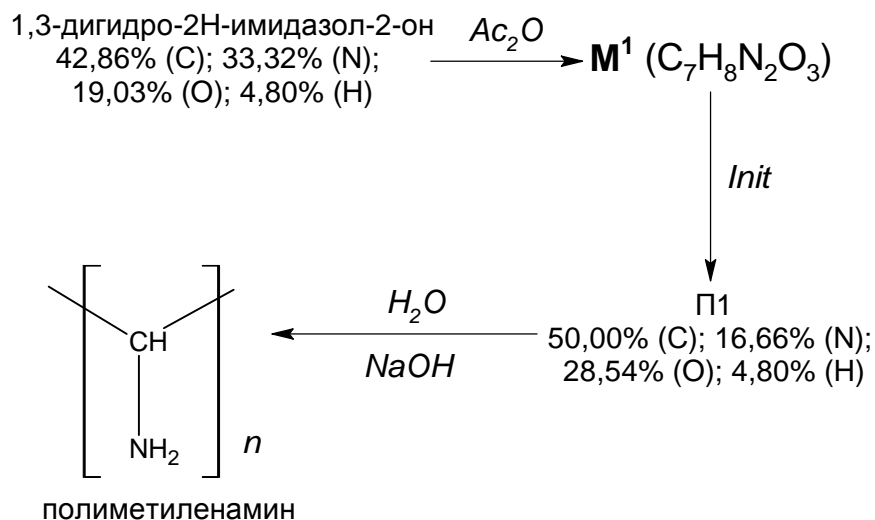
4. Способы б) и г) имеют прототипами известные с 1860 и 1790 гг процессы Сольве и Леблана. Чем они отличаются от описанных способов?

5. При комплексной переработке нефелинов, после их спекания с известняком, получают, кроме **А**, еще 3 ценных промышленных продукта. Какие химические элементы составляют основу нефелинов и какие товарные продукты получают в финале их переработки?

Задача 11-4.

Полимеры, содержащие аминогруппы в боковых цепях, часто находят практическое применение в качестве ионообменных смол, препаратов для очистки воды, отбеливателей в целлюлозно-бумажной промышленности. В 2003 году группа американских ученых сообщила о синтезе «супераминированного» полимера – полиметиленамина. В качестве

исходного сырья для получения полимера был использован 1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-он, подвергавшийся следующим химическим превращениям:



На схеме использованы следующие обозначения: Ac_2O – уксусный ангидрид, *Init* – инициатор реакции – [1,1'-азобис(1-цианоциклогексан)], M^1 – мономер, получающийся при ацилировании 1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-она, П^1 – полимер, модификация которого приводит к образованию полиметиленамина.

1. Запишите структурные формулы 1,3-дигидро-2*H*-имидазол-2-она, уксусного ангидрида, 1,1'-азобис(1-цианоциклогексана), мономера M^1 , и полимера П^1 .

2. Запишите уравнения процессов, протекающих при получении полиметиленамина, включая стадию распада инициатора – 1,1'-азобис(1-цианоциклогексана).

3. Какой процесс инициируется в результате распада 1,1'-азобис(1-цианоциклогексана)?

4. Определите среднюю степень полимеризации полимера П^1 и среднюю молекулярную массу полиметиленамина, полученного в описываемом эксперименте, учитывая нижеследующие данные. Авторы методики получения полиметиленамина определили среднюю молекулярную массу полимера П^1 . Она равна 104000. Провести прямое измерение средней молекулярной массы полиметиленамина не удалось, однако, авторы считают, что в процессе гидролиза полимера П^1 деструкция главной цепи не происходит.

Задача 11-5.

Пиролиз гексафторацетона в зависимости от температуры протекает по одному из двух направлений (*Journal Chemical Society, 1961, p. 1388*). Ниже 800К в результате

реакции образуются преимущественно продукты **A** и **B**, а при температуре выше 900К механизм реакции меняется, и основным продуктом разложения $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$ являются вещества **C** и **D**.

Ниже приведены значения константы скорости пиролиза k двух индивидуальных реакций, соответствующих двум температурным интервалам.

T, K	750	775	800	925	950	975
k, c^{-1}	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$

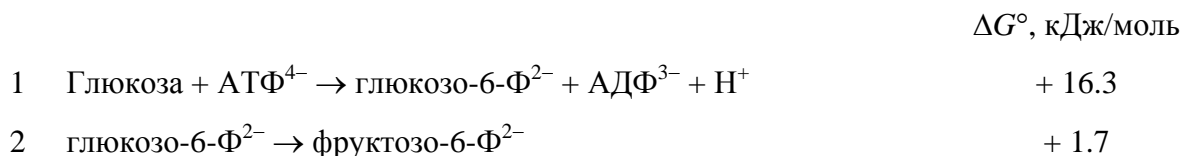
Известно, что **A** восстанавливает I_2O_5 , **B** и **C** имеют одинаковый качественный состав, однако $D_{\text{возд}}(\text{B})$ в 1,38 раз превышает $D_{\text{возд}}(\text{C})$, а **D** легко гидролизует, образуя при этом кислый раствор.

1. Какой порядок имеет реакция разложения $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$?
2. Используя зависимость $k(T)$ в форме уравнения Аррениуса, рассчитайте энергию активации E_a и значение предэкспоненциального множителя A_0 для $T < 850\text{K}$ и $T > 900\text{K}$
 $k = A_0 e^{-E_a/RT}$
3. Определите вещества **A-D** и напишите уравнения обоих процессов разложения.
4. Приведите пример одного соединения **F**, которое при термическом разложении образует продукт **C**. Напишите уравнение реакции.

Задача 11-6.

Энергетика гликолиза

Один из биохимических путей переноса энергии в живых организмах включает гликолиз – расщепление глюкозы до более простых веществ. Этот процесс начинается с фосфорилирования глюкозы аденозинтрифосфатом (АТФ) и изомеризации образующегося сложного эфира:



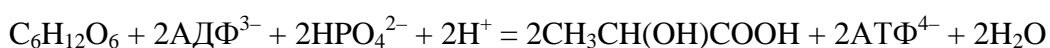
1. Изобразите структуру иона глюкозо-6-Ф²⁻ в проекции Хеурса для β-формы.
2. В биохимии используют стандартное значение энергии Гиббса (обозначается ΔG°), которое соответствует рН = 7 и стандартной концентрации 1 моль/л для остальных участников реакции. Рассчитайте ΔG° для приведенных выше двух реакций.

Энергетика биохимических реакций сильно зависит от концентрации реагентов и продуктов. Предположим, что в клетке созданы следующие концентрации веществ: $c(\text{АДФ}^{3-}) = c(\text{АТФ}^{4-}) = 100$ мкмоль/л, $c(\text{глюкоза}) = 500$ мкмоль/л, $c(\text{глюкозо-6-Ф}^{2-}) = 5000$ мкмоль/л.

3. При каком минимальном значении рН реакция фосфорилирования глюкозы станет термодинамически возможной?

4. Определите константу равновесия между фосфатами глюкозы и фруктозы и найдите процентное содержание фруктозо-6-фосфата в равновесной смеси. Объясните, зависит ли это содержание от исходной концентрации фосфатов.

5. При молочнокислом брожении суммарное уравнение гликолиза имеет вид:



Используя закон Гесса, рассчитайте изменение энергии Гиббса в этой реакции при стандартных концентрациях глюкозы и молочной кислоты, $\text{pH} = 7$ и концентрации остальных ионов 100 мкмоль/л. Известно, что для гидролиза АТФ



стандартная биохимическая энергия Гиббса: $\Delta G^{\circ} = -30.5$ кДж/моль.

Необходимая информация.

1) Температура 298 К.

2) Зависимость энергии Гиббса вещества или иона от концентрации:

$$G = G^{\circ} + RT \ln c,$$

где G° – стандартное значение при концентрации 1 моль/л.

3) Связь между константой равновесия и стандартным изменением энергии Гиббса в реакции:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K.$$

4) Стандартные энергии Гиббса образования в растворе:

$$\Delta G^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -910 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = -518 \text{ кДж/моль}.$$