

## *Оглавление*

<b>Дорогие участники!</b> .....	<b>4</b>
<b>Неорганическая химия</b> .....	<b>5</b>
Задача 1 (для 9 класса).....	5
Задача 2 (для 9 класса).....	6
Задача 3 (для 9 и 10 классов) .....	7
Задача 4 (для 9 и 10 классов) .....	8
Задача 5 (для 9 и 10 классов) .....	9
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов) .....	11
Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов) .....	14
Задача 8 (для 9, 10 и 11 классов) .....	16
<b>Органическая химия</b> .....	<b>18</b>
Задача 1 .....	18
Задача 2 .....	19
Задача 3 .....	21
<b>Химия и Жизнь</b> .....	<b>23</b>
Задача 1 .....	23
Задача 2 .....	24
<b>Физическая химия</b> .....	<b>27</b>
Задача 1 (для 9 и 10 классов) .....	27
Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов) .....	28
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов) .....	30
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов) .....	33
<b>Таблица ионных радиусов, Å</b> .....	<b>36</b>

## *Дорогие участники!*

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

### **Обязательное условие:**

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбрать только задачи 3, 4, 5, 6, 7 и 8;

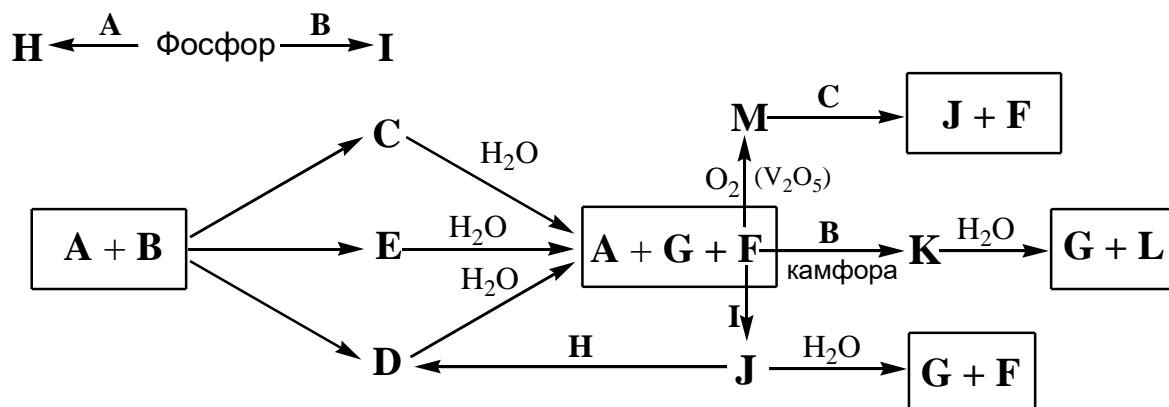
- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбрать только задачи 6, 7 или 8, из блока «Физическая химия» можно выбрать только задачи 2, 3 или 4

**Желаем удачи!**

## Неорганическая химия

### Задача 1 (для 9 класса)

Простое вещество **A** реагирует с простым газообразным веществом **B** с образованием смеси жидких веществ **C**, **D** и **E**. Внесение любого из продуктов в избыток воды приводит к образованию вещества **A**, выделению газа **F** и водному раствору сильной кислоты **G**. При гидролизе веществ **C**, **D** и **E** отношение масс **A** : **F** равны 0.50, 1.50 и 2.50 соответственно, а отношение масс **F** : **G** неизменно.



Фосфор реагирует с веществами **A** и **B**, давая твердые продукты **H** и **I** соответственно. Газ **F** вначале обработали веществом **I**, отогнав из реакционной смеси бесцветную жидкость **J**, на которую подействовали **H**, что привело к образованию **D**. Внесение вещества **J** в воду не приводит к осадку **A**, но сопровождается выделением **F** и **G**.

Если **F** ввести в реакцию с **B** в присутствии каталитических количеств камфоры, образуется жидкость **K**, не дающая при гидролизе **A** и **F**, но в водном растворе кроме **G** обнаружено вещество **L**.

Окисление вещества **F** в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к веществу **M**, действие которого на **C** – промышленный способ получения **J**. Растворение газообразного **M** в воде обычно не проводят, воздержимся от описания этого процесса и мы.

Все описанные вещества, за исключением **B**, **G** и **I**, содержат элемент **A**.

1. Определите вещества **A–M**, ответ подтвердите расчетом. Составьте уравнения реакций.

2. Объяснение способность **D** растворять вещество **A**.
3. Предложите способ количественной регенерации **B** из раствора **G**.
4. Почему не проводят растворение **M** в воде?

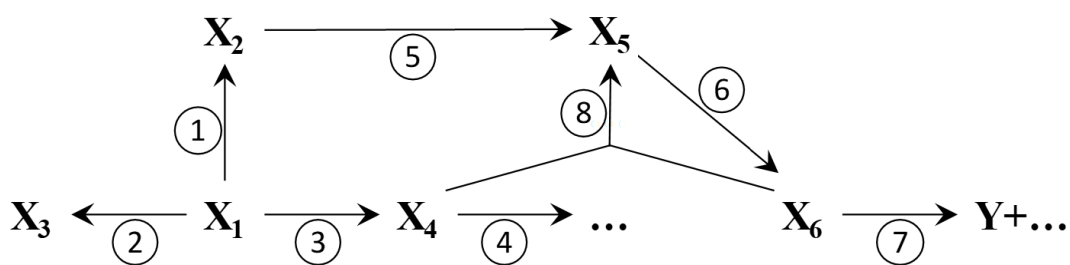
### Задача 2 (для 9 класса)

#### Превращения минерала

В рудах, месторождение которых недавно было открыто на острове Новый в Архангельской области, содержится минерал  $X_1$ . Он представляет собой темные блестящие кристаллы. При длительном прокаливании  $X_1$  на воздухе выделяется газ с резким запахом и в зависимости от температуры образуется желтый (вещество  $X_2$ ) (*р-ция 1*) или оранжевый ( $X_3$ ) порошок (*р-ция 2*). При нагревании в запаянной ампуле в атмосфере кислорода  $X_1$  превращается в белое вещество  $X_4$  (*р-ция 3*), нерастворимое в воде и растворах кислот, но вступающее в реакцию с концентрированным раствором гидроксида натрия (*р-ция 4*). Нагревание  $X_2$  с углем приводит к выделению вещества  $X_5$  в виде капелек на дне тигля (*р-ция 5*).  $X_5$  можно перевести в раствор при обработке раствором натрия в жидком аммиаке (*р-ция 6*). При медленном испарении аммиака из полученного раствора выделяются кристаллы вещества  $X_6$ , которые разлагаются водой с выделением газа  $Y$  (*р-ция 7*). При взаимодействии  $X_4$  с раствором  $X_6$  в жидком аммиаке образуется вещество  $X_5$  (*р-ция 8*).

Назовите элемент  $X$ , входящий в состав этих веществ. Определите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций, если известно, что из 1 г  $X_1$  образуется 1.268 г  $X_4$ , а в  $X_6$  содержится 4.7% натрия. В структуре вещества  $X_6$  присутствуют частицы, состоящие из 9 атомов  $X$ , соединенных друг с другом в полиэдр.

*Схема описанных превращений:*



### Задача 3 (для 9 и 10 классов)

Среди продуктов взаимодействия серебристо-белого металла  $X$  и летучей жидкости  $Y$  в запаянной вакуумированной ампуле обнаружили красные кристаллы  $Z_1$  и оранжевые кристаллы  $Z_2$ .

$Z_1$  реагирует с метилбромидом с образованием вещества  $A$ . При взаимодействии  $Z_2$  с метилбромидом помимо  $A$  образуется  $Z_3$ . Вещество  $A$  представляет собой белые кристаллы, растворимые в избытке метилбромида. В небольшом количестве воды вещество  $Z_3$  растворяется с образованием раствора, из которого могут быть выделены кристаллы  $Z_4$ . Известно, что 1 г  $Z_4$  может быть превращен в  $Z_3$  при его обработке 2.695 г бромистого тионила. При действии бромоводородной кислоты вещества  $Z_1$  и  $Z_2$  превращаются в раствор вещества  $Z_4$ .

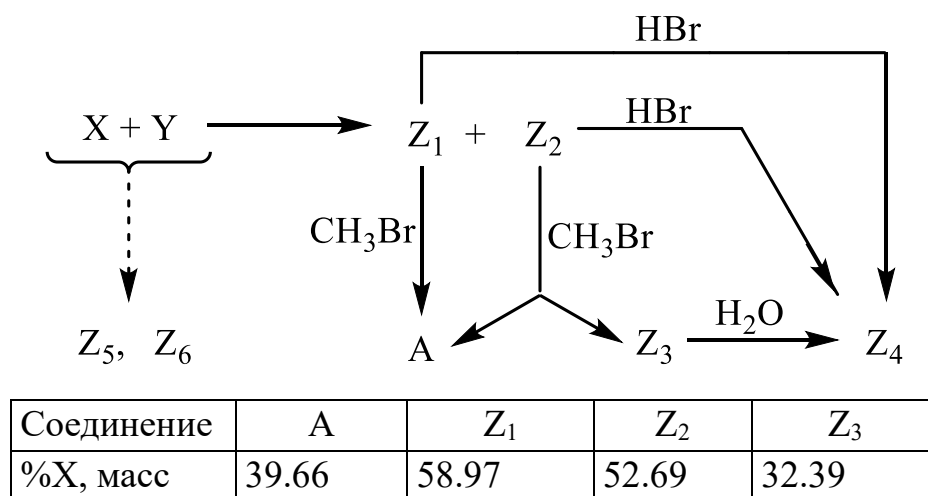
1) Определите неизвестные вещества, если известно, что  $Z_1$  и  $Z_2$  – бинарные вещества. Запишите уравнения реакций.

2) Что образуется при взаимодействии  $Z_1$  с водой, если при этом не наблюдается выделения газа? Запишите уравнение реакции.

3) При взаимодействии  $X$  и  $Y$  возможно образование еще по крайней мере двух веществ –  $Z_5$  и  $Z_6$ . Определите их простейшие формулы, если известно, что при внесении по 0.200 г  $Z_5$  и  $Z_6$  в раствор нитрата серебра выделяется соответственно 0.272 г и 0.239 г осадка, нерастворимого в кислотах.

4) Изобразите возможные структурные формулы веществ  $A$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  (в расплаве),  $Z_5$ ,  $Z_6$ , зная, что в  $A$  и  $Z_3$  все атомы элемента  $X$  имеют

координационное число (КЧ) 4, в  $Z_5$  – лишь часть атомов  $X$  имеет КЧ 4, а в  $Z_2$  и  $Z_6$  часть атомов  $X$  находится в октаэдрическом окружении.



#### Задача 4 (для 9 и 10 классов)

*«-Подумать только! – пробормотал Румата. – До сих пор вся Земля воображает, что самыми сложными проблемами занимается нуль-физика...»*

*«Трудно быть богом», Борис и Аркадий Стругацкие*

Элемент  $X$  образует большое количество молекулярных галогенидов. Помимо простых галогенидов, содержащих один атом  $X$  в молекуле, существуют и более сложные, например, изоструктурные  $A$  (фторид) и  $B$  (хлорид). Оба соединения можно в одну стадию получить из оксида  $B$  (массовая доля кислорода равна 59.68 %), который получается при нагревании смеси простого вещества  $X$  с оксидом  $G$  элемента  $X$  (их стехиометрическое соотношение соответствует соотношению: на 6.440 массовых частей  $G$  1 массовая часть  $X$ ) (*р-ция 1*). Далее при реакции  $B$  с тетрафторидом серы образуется  $A$  (*р-ция 2*), а при пропускании над  $B$  высшего хлорида  $X$  (газ при н. у.) получается  $B$  (*р-ция 3*).

$B$  способен реагировать с ацетиленом (*р-ция 4*), получившийся продукт  $D$  содержит 6.81 % углерода по массе. В качестве промежуточного продукта этой реакции образуется  $E$  (12.68 % C) (*р-ция 5*).

Интересные аддукты  $B$  дает с хлоридом тетраметиламмония (*р-ция 6*) (продукт  $Ж$  – соль, содержащая двухзарядный анион, при его образовании

связи в **Б** не рвутся), и пентахлоридом фосфора (*р-ция 7*) (продукт **З** – содержит тот же анион).

1. Определите элемент **Х** и зашифрованные соединения **А** – **З**. Приведите Ваши расчеты.

2. Запишите уравнения реакций *1* – *7*.

3. Приведите структурные формулы **Д**, **Е**, аниона соли **Ж**.

**А** может быть получено и иначе. При пропускании высшего фторида **Х** над простым веществом, образованным элементом **Х**, при 1850 °С и давлении менее 1 мм рт. ст. образуется двухатомная нестабильная частица **И** (*р-ция 8*), которая далее при конденсации с высшим фторидом **Х** при температуре порядка –190 °С дает **А** (*р-ция 9*) с примесью **К** (*р-ция 10*) – еще одного фторида **Х**, содержащего 25.45 % **Х** по массе. При повышении температуры до –50 °С **К** разлагается с образованием твердого желтого вещества **Л** и **А** (при этом из 5.097 г **К** при количественном протекании процесса получается 3.145 г **Л**) (*р-ция 11*). Структура молекул **Л** является замещенной структурой простейшего водородного соединения **Х**.

4. Определите вещества **И**, **К**, **Л**. Учтите, что в молекуле **Л** содержится 20 атомов.

5. Запишите уравнения реакций *8* – *11*.

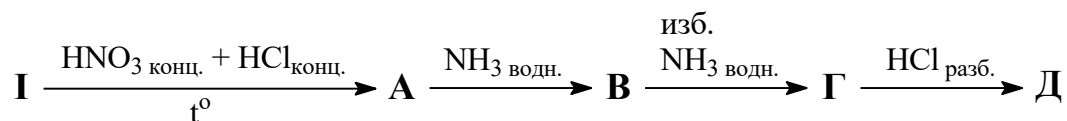
6. Изобразите структурные формулы **К** и **Л**.

### **Задача 5 (для 9 и 10 классов)**

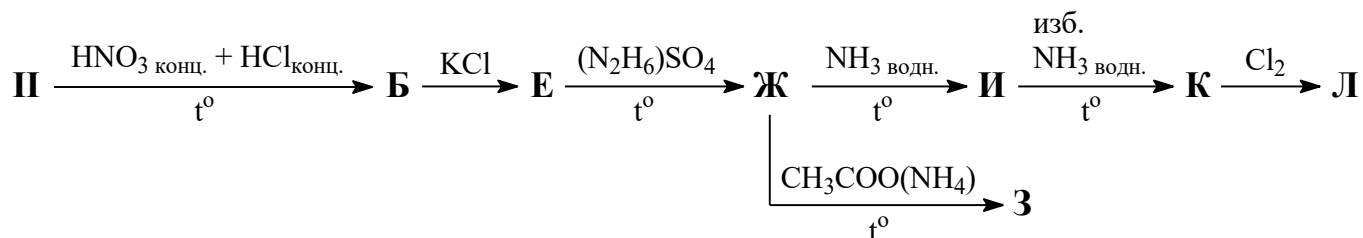
Два серебристо-белых металла (**I** и **II**) принадлежат одной группе Периодической системы. Оба металла растворяются в царской водке (*р-ции 1 и 2*) с образованием соединений **А** и **Б** соответственно, различающихся стехиометрическим составом.

При добавлении к раствору **А** концентрированного раствора аммиака сначала выпадает розовый осадок соединения **В** (*р-ция 3*), который затем растворяется в избытке аммиака с образованием бесцветного раствора соединения **Г** (*р-ция 4*). Если к раствору **Г** добавить разбавленный раствор

соляной кислоты, практически сразу выпадает оранжевый осадок вещества **Д** (*р-ция 5*).



Если к раствору соединения **Б** добавить раствор хлорида калия, выпадает жёлтый осадок малорастворимого соединения **Е** (*р-ция 6*). При осторожном нагревании **Е** с раствором сульфата гидразиния (не допуская большого избытка последнего) образуется красный раствор соединения **Ж** (*р-ция 7*). Кипячение **Ж** с раствором ацетата аммония приводит к образованию жёлтого осадка **З** (*р-ция 8*). Если **Ж** нагревать с концентрированным раствором аммиака, сначала выпадает зелёный осадок **И**, который при дальнейшем нагревании растворяется в избытке аммиака и образуется бесцветный раствор соединения **К**. При пропускании газообразного хлора через подкисленный соляной кислотой холодный раствор **К** выпадает светло-жёлтый осадок вещества **Л** (*р-ция 9*).



*Дополнительно известно:*

- соединения **Е** и **Ж** содержат в своем составе по три элемента, причем содержание металла **II** в **Е** составляет 40.14 % (по массе);
- соединения **В** и **И** имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами) и содержат по две координационные сферы;
- кроме представленной на схеме реакции, **И** можно также получить в обменной реакции между водными растворами соединений **Ж** и **К**;
- соединения **З** и **И** имеют одинаковый количественный состав;



- соединения **З**, **И**, **К** (без учёта кристаллизационной воды) и **Л** имеют один и тот же качественный состав;
- соединение **Г** состоит из четырёх элементов и содержит 43.36 % металла **И** и 22.83 % азота;
- соединение **К** имеет схожий с **Г** стехиометрический состав (отличаются только металлами), но **К**, в отличие от **Г**, содержит молекулу кристаллизационной воды;
- соединения **Д** и **З** тоже имеют схожий стехиометрический состав (отличаются только металлами), но молекулы **Д**, в отличие от **З**, имеют нулевой дипольный момент.

**Вопросы:**

1. О каких металлах **И** и **II** идет речь в задаче? Запишите формулы веществ **А–Л**, выделив в квадратных скобках внутреннюю сферу в этих комплексных соединениях. Ответ подтвердите расчётами.
2. Напишите уравнения реакций **1 – 9**, приведённых в тексте задачи.
3. Приведите структурные формулы соединений **Д** и **З**.
4. Соединения **В** и **З–К** имеют собственные исторические названия. Приведите их.
5. Соединение **З** используется в медицинской практике при лечении онкологических заболеваний. Попробуйте кратко объяснить механизм действия этого лекарства (1–2 предложения).

**Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)**

Одна из наименее известных, но тем не менее одна из наиболее интересных областей химии – химия нитридов. Сложность восприятия этой области заключается, в первую очередь, в том, что зачастую не приходится вовсе говорить о степенях окисления атомов в нитридах, так как многие нитриды являются электроноизбыточными (содержат свободные электроны и

обладают проводимостью), или содержат азот в необычной степени окисления.

Ряд бинарных соединений можно получить из бинарной соли **А**. Для получения вещества **Б** нагревали 1.31 г **А** в декалине ( $C_{10}H_{18}$ ) до температуры кипения ( $190\text{ }^{\circ}C$ ) (*р-ция 1*). Через час сосуд охладили и получили почти черное твердое вещество **Б**. За полнотой протекания реакции следили по объему выделяющегося азота, который после полного превращения **А** в **Б** составил 606 мл при 300 К и 1 атм.

Всё полученное твердое **Б** нагрели до  $350\text{ }^{\circ}C$  в ампуле объемом 50.0 мл, которая изначально была заполнена аргоном до давления 1 атм при температуре 300 К. После разложения **Б** с образованием коричневого вещества **В** (*р-ция 2*) общее давление в ампуле составило 574.9 кПа при температуре  $350\text{ }^{\circ}C$ .

Наконец, при нагревании **В** до  $900\text{ }^{\circ}C$  получается черно-зеленое вещество **Г** (*р-ция 3*). Элементарная ячейка кристаллической решетки **Г** имеет объем  $217.2\text{ \AA}^3$  ( $1\text{ \AA} = 10^{-8}\text{ см}$ ), плотность кристаллического **Г** равна  $2.16\text{ г/см}^3$ . В элементарной ячейке содержится 3 формульных единицы **Г**.

При растворении веществ **Б** – **Г** в воде получают растворы, имеющие щелочную среду, причем во всех случаях, кроме вещества **А**, при растворении выделяется газ (*р-ции 4, 5, 6*).

Для определения состава **Б** взяли 1.000 г **Б** и растворили в избытке соляной кислоты (*р-ция 7*). Объем выделившегося при этом азота после высушивания составил 140 мл при 300 К и 1 атм. Оставшийся раствор при реакции с избытком щелочи и кипячении выделяет аммиак (*р-ция 8*), который полностью поглотили 20.00 мл 0.6791 М раствора соляной кислоты. На титрование непрореагировавшей с аммиаком соляной кислоты пошло 10.49 мл 0.2131 М раствора NaOH. Данный способ позволяет установить массовую долю азота в нитриде **Б**.

1. Определите массовую долю азота и элемента **М** в **Б**. Ответ подтвердите расчетом.

2. Установите формулы веществ А – Г. Состав всех веществ подтвердите расчетом.

3. Какое из веществ А – Г является электроноизбыточным? Сколько свободных электронов приходится на формульную единицу этого вещества?

4. Напишите уравнения *реакций 1 – 8*.

До 2000 г. существовало мнение, что существует еще одно бинарное соединение в ряду А, Б, В, Г, которое, считалось, получается при дальнейшем нагревании Г до 1050 °С. Однако, как было выяснено химиками из Корнеллского университета, в ходе этого процесса получалось трехэлементное вещество Д, образование которого было обусловлено примесями в реагентах. Д содержит 72.88 % металла и 23.15 % азота по массе.

5. Определите формулу Д, если известно, что в Д содержится два типа анионов, один из которых изоэлектронен аниону соли А.

В 2012 году при разложении А под давлением (12 ГПа и 800 °С) получено ионное соединение Е, которое неустойчиво во влажном воздухе. Вещество Е содержит один тип анионов, все из которых являются двухатомными, методом рентгеноструктурного анализа определена длина связи N-N в этом анионе, которая составила 0.1202 нм. Длины связей в молекулах азота и гидразина равны 0.1095 нм и 0.1449 нм, соответственно.

6. Предложите состав Е, ответ обоснуйте. Как меняется устойчивость соединений аналогичных по составу Е, но содержащих элементы, расположенные в той же группе периодической системы, что и М. Напишите уравнение реакции Е с водой.

7. Изобразите структурные формулы (с указанием кратности связи) анионов соединений А, Е и двухэлементного аниона соединения Д.

### Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов)

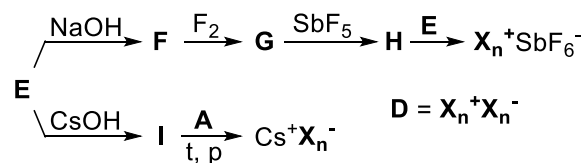
#### Неорганическая ароматика

Боразин ( $B_3N_3H_6$ ) был получен в 1926 году и таким образом стал первым синтезированным веществом из класса неорганических ароматических соединений. С тех пор интерес к синтезу других неорганических циклов, обладающих ароматичностью, значительно вырос. Именно о таких соединениях, образованных элементами **X**, **Y** и **Z**, и пойдёт речь в данной задаче. **Y** и **Z** – элементы одного малого периода, а **X** находится в одной группе с **Y**. Также известно, что **X**, **Y** и **Z** образуют простые вещества **A**, **B** и **C** молекулярного строения, соответственно, число атомов в молекулах которых соотносится как 1 : 2 : 4.

#### Задания:

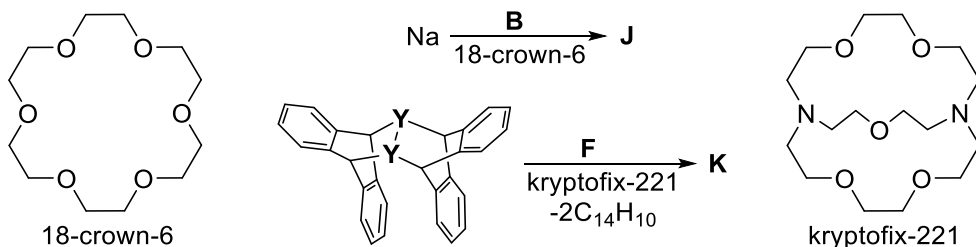
1. Приведите структурную формулу боразина, а также название и структурную формулу изоэлектронного ему и имеющего аналогичное строение органического соединения.
2. Расшифруйте элементы **X**, **Y** и **Z**, а также изобразите пространственное строение соответствующих простых веществ **A**, **B** и **C**. Ответ обоснуйте.

Достаточно долгое время химики пытались получить ароматический анион  $X_n^-$  ( $n$  – число атомов **X**). Интерес был связан, в частности, с потенциальным применением веществ на его основе в космической отрасли. В её интересы входит поиск высокоэнергетических соединений, в связи с чем особо привлекательной казалась соль **D**, состоящая полностью из элемента **X**, который в равных количествах входит как в катион, так и в её анион. Данные ионы были получены из производных бинарного соединения **E**, содержащего 97.66 масс. % элемента **X**, по схеме, приведённой ниже. **F**, **G** и **I** – также бинарные соединения, причём **G** существует в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров, а массовая доля фтора в **H** составляет 47.03 %.  $Cs^+X_n^-$  является единственным продуктом реакции.



3. Расшифруйте соединения **D–I**, указав их структурные формулы (для ионных соединений – структурные формулы катиона и аниона, для **G** – структуры обоих изомеров). Приведите уравнение реакции взаимодействия **F** с  $\text{F}_2$ . Чем обусловлен интерес космической отрасли к соли **D** и подобным соединениям?

Структурным аналогом  $\text{X}_n^-$  является анион  $\text{Y}_n^-$ , который, например, можно выделить в составе соли **J** (содержит 5.20 масс. % натрия). Совсем недавно удалось также получить ещё один аналог рассматриваемых ароматических анионов – «смешанный» анион, входящий в состав соли **K** и состоящий как из атомов **X**, так и из атомов **Y**. Отношение массовых долей **X** и **Y** в **K** составляет 1.13, а при синтезе данной соли использовалось соединение на основе антрацена, служащее источником фрагмента «**Y**<sub>2</sub>».



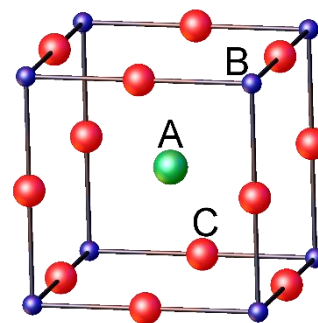
4. Расшифруйте соединения **J** и **K**, указав структурные формулы входящих в них катионов и анионов.

Еще одним примером неорганического ароматического иона с аналогичным строением является двухзарядный катион на основе только элементов **X** и **Z**, входящий в состав соли **N**. Данную соль можно получить из эквивалентных количеств гексафторарсенатов **L** и **M**, имеющих одинаковый качественный состав, однако мольная доля **Z** в **M** на 8.88 % больше, чем в **L**.

5. Расшифруйте соединения **L–N**, указав структурные формулы входящих в них катионов и анионов.

### Задача 8 (для 9, 10 и 11 классов)

Тройные соединения  $A^{2+}B^{4+}C_3^{2-}$  могут кристаллизоваться в структуре перовскита только при определенном соотношении длин связей  $A-C$  и  $B-C$  (зависящих от радиусов ионов типа  $A$ ,  $B$  и  $C - r(A), r(B)$  и  $r(C)$ ), которое характеризуется фактором толерантности  $t$ :



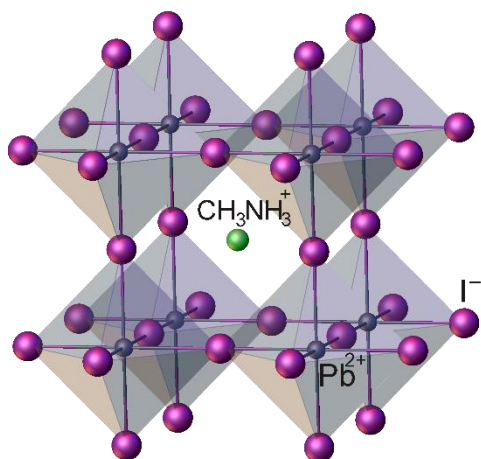
$$t = \frac{r(A) + r(C)}{\sqrt{2}(r(B) + r(C))}, \text{ где } r - \text{ радиусы для ионов с КЧ=6}$$

Структура перовскита может образовываться, когда  $t$  лежит в пределах 0.8–1.0. Чем ближе  $t$  к единице, тем более плотную упаковку образуют ионы и тем более устойчива структура перовскита. При выходе  $t$  за указанные пределы структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами.

1) На основании формулы для расчета  $t$  установите, оксиды каких элементов, помимо бария, при спекании с  $TiO_2$  могут образовывать соединения со структурой перовскита. Используйте таблицу ионных радиусов.

2) Почему титанат кальция ( $CaTiO_3$ ) в природе чаще кристаллизуется в орторомбической ячейке (одно из искажений кубической ячейки), а не в кубической (структуре перовскита)? Ответ обоснуйте расчетом  $t$ .

3) Если в элементарной ячейке  $ABO_3$  удалить катионы типа  $A$ , а катионы



типа  $B$  заменить на катионы металла  $X$ , то получится другой структурный тип (также кубическая решетка), в котором кристаллизуется оксид  $Y$  ( $a = 3.734 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 7.47 \text{ г/см}^3$ ). Установите формулу оксида  $Y$  и степень окисления металла  $X$  в нем, а также предложите способ синтеза  $Y$  из  $X$  в

минимальное число стадий.

На рис. слева показано строение трийодоплomboбата (II) метиламмония,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , кристаллизующегося в структуре перовскита. К настоящему моменту, применение этого соединения в солнечных элементах позволило достичь 22%-ной эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

4) Получите в минимальное число стадий  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ , исходя из свинца, иодида калия, метиламина и необходимых неорганических реактивов. Напишите соответствующие уравнения реакций.

5) Рассчитайте  $t$  для  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $r(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 1.80 \text{ \AA}$ ) и оцените возможность существования для этого соединения других кристаллических модификаций.

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  разлагается при нагревании выше  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , что является следствием природы катиона метиламмония. Ведутся работы по замене этого нестабильного катиона значительно более стабильными органическими или неорганическими катионами.

6) Предложите стабильный однозарядный неорганический катион на замену органическому катиону в  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ . Ответ подтвердите расчетом  $t$ .

7) Можно ли однозарядный катион заменить (хотя бы теоретически) на двухзарядный (неважно – органический или неорганический)? Если да, то как в этом случае соблюдается условие электронейтральности элементарной ячейки? Каким образом этот двухзарядный катион должен располагаться в элементарной ячейке, чтобы кубическая решетка сохранялась?

# Органическая химия

## Задача 1

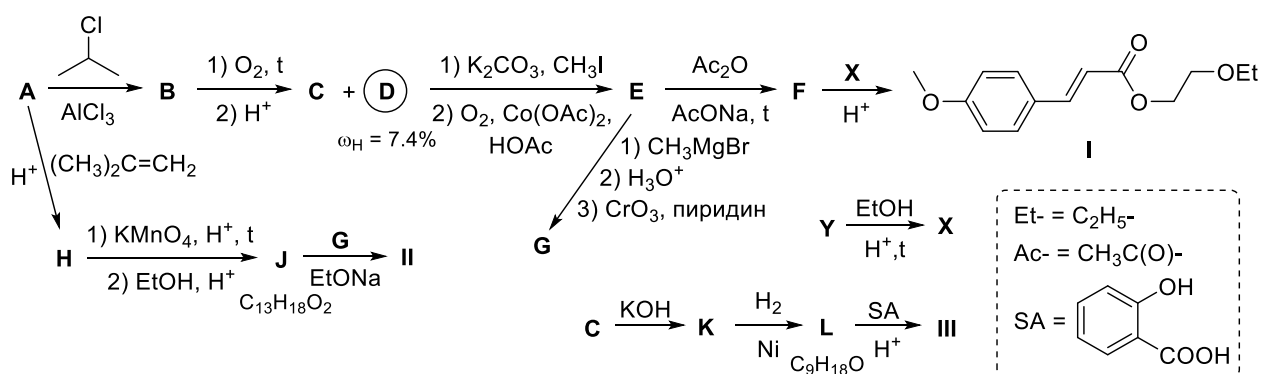
### Азбука ультрафиолета

«Они сначала нравились мне

Глазами синими, да белизною...»

А. С. Пушкин, «Каменный гость»

Еще в конце XIX века считалось, что бледная кожа свойственна аристократам, а смуглая свидетельствует о крестьянском происхождении. В XX веке мнение о загорелой коже кардинально поменялось, и загар стал популярен. Однако к настоящему времени убедительно доказано, что избыток ультрафиолетового излучения может вызывать преждевременное старение и даже рак кожи. Для защиты кожи от воздействия солнца используют специальные кремы – сложные смеси, содержащие неорганические (как правило, диоксид титана и оксид цинка, не более 8 %) и органические вещества, которые могут поглощать либо УФ-А (315–400 нм), либо УФ-В (280–315 нм) излучение. Лишь некоторые из веществ обеспечивают одновременную защиту от УФ-излучения в интервале от 280 до 400 нм. Одним из таких веществ является циноксат I, синтез которого приведен на схеме ниже.



1. Напишите структурные формулы соединений А–F, учитывая, что углеводород А содержит 91.3 % углерода по массе.

2. О каких веществах X и Y идет речь в задаче? Предложите их строение, если известно, что X из Y получается селективно.

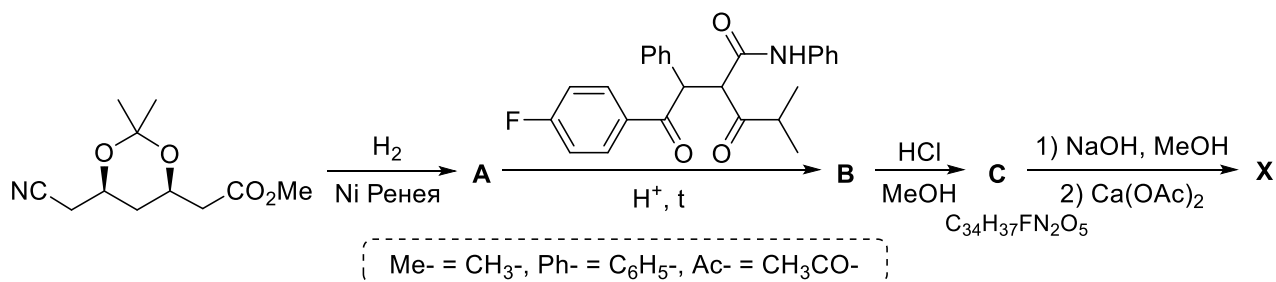


В последние годы на смену циноксату пришло сочетание разных органических веществ, каждое из которых берет на себя часть излучения, но суммарно они перекрывают весь ультрафиолетовый спектр. Одним из наиболее распространенных и устойчивых веществ является авобензон **II**, поглощающий весь спектр УФ-А излучения. Усилить защитную функцию крема можно путем введения дополнительных веществ, защищающих от УФ-В лучей, например, добавлением гомосалата **III**.

3. Напишите структурные формулы веществ **G**, **H**, **J–L** и компонентов крема авобензона **II** и гомосалата **III**, если известно, что **K** имеет циклическое строение.

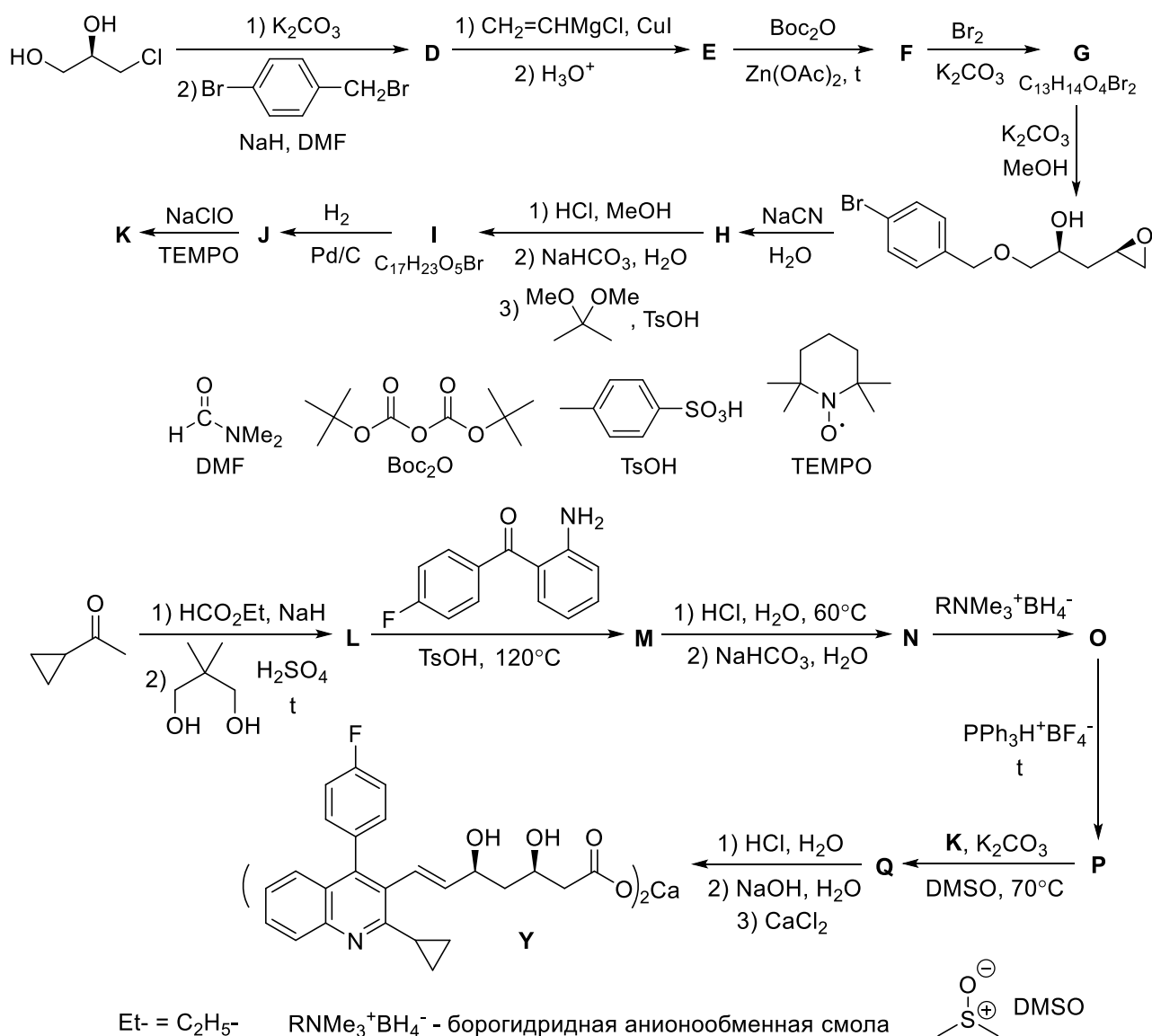
### Задача 2

В настоящее время сердечно-сосудистые заболевания являются наиболее распространённой причиной смерти людей во всём мире. Одним из способов профилактики сердечно-сосудистых заболеваний является снижение уровня холестерина в крови, для чего активно используются так называемые статины – ингибиторы 3-гидрокси-3-метилглутарил-кофермент А редуктазы, фермента, катализирующего лимитирующую стадию биосинтеза холестерина. Некоторые статины можно выделить из природных источников, другие получают синтетически, например, аторвастатин (**X**), впервые полученный в 1985 году. Он поступил в продажу в 1996 году и за это время занял первое место в мире среди всех лекарств по сумме продаж. На приведенной ниже схеме представлены завершающие стадии синтеза аторвастатина (в используемой на практике форме кальциевой соли).



1. Приведите структурные формулы соединений **A–C** и **X**, если в структуре аторвастатина присутствует четыре ароматических цикла, один из которых содержит гетероатом.

В 2003 году на рынке появился аналог аторвастатина – питавастатин (**Y**), также используемый в виде кальциевой соли. Ниже приведена схема синтеза питавастатина, осуществлённого в 2015 году учёными из университета Фудань в Шанхае.

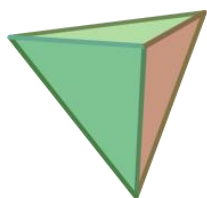


2. Приведите структурные формулы соединений **D–Q**.

### Задача 3

#### Платоновы молекулы

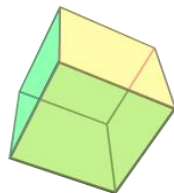
В евклидовом пространстве существует всего пять правильных многогранников, также называемых Платоновыми телами – тетраэдр, октаэдр, куб (гексаэдр), икосаэдр и додекаэдр:



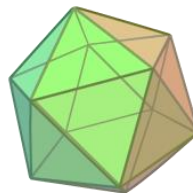
тетраэдр



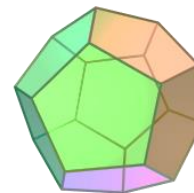
октаэдр



куб (гексаэдр)



икосаэдр

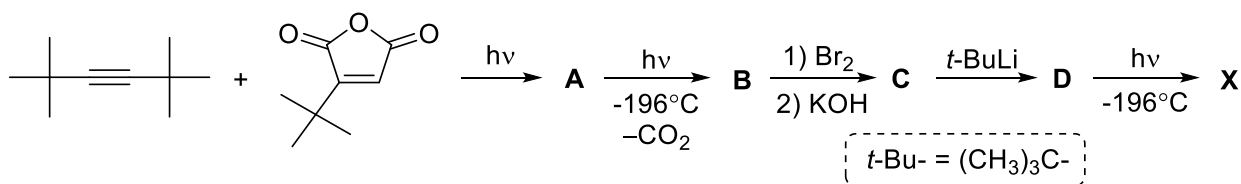


додекаэдр

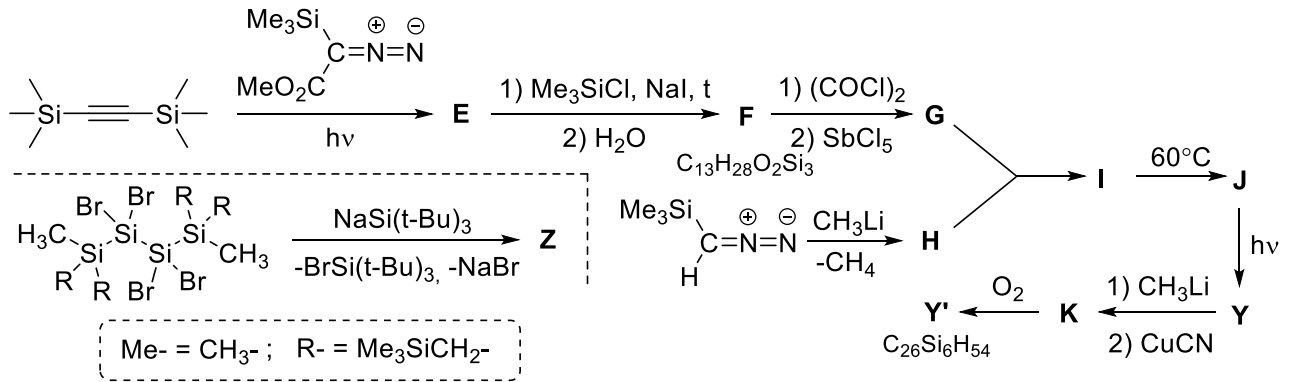
1. Какие из Платоновых тел теоретически могут иметь органические аналоги с тем же углеродным каркасом?

Ниже представлены схемы синтеза соединений **X**, **Y**, **Y'** и **Z**, каркас которых содержит один из вышеприведённых многогранников.

Для получения **X** продукт [2+2]-циклоприсоединения **A** подвергают облучению при температуре жидкого азота. При этом образуется соединение **B**, имеющее в своём составе пятичленный цикл. Продукт бромирования **B**, вещество **C**, содержит три типа атомов водорода в соотношении 1 : 1 : 1, а **D** – два типа атомов водорода в соотношении 1 : 1. При облучении **D** было зафиксировано выделение газа легче воздуха.



2. Приведите структурные формулы соединений **A–D** и **X**.



3. Приведите структурные формулы соединений **E–K**, **Y**, **Y'** и **Z**. Учтите, что:

- Вещество **G** является солью высокосимметричного катиона;
- В спектре <sup>13</sup>C ЯМР вещества **J** наблюдаются только два сигнала при 0.1 и 171.6 м. д., а в спектре <sup>13</sup>C ЯМР **Y** – два сигнала при 0 и –20.5 м. д. В спектре <sup>1</sup>H ЯМР оба вещества дают только один сигнал при 0.1 м. д.

При получении **K** выделяется вещество, которое является общепринятым стандартом в спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР для измерения химических сдвигов.

## Химия и Жизнь

### Задача 1

#### Спектральные методы в литературоведении

Четыре персонажа одного литературного произведения сдали кровь на анализ. Из образцов крови каждого из них были в достаточном для изучения количестве выделены различные химические соединения (**1**, **2**, **3**, **4**, у каждого персонажа только одно вещество). Результаты исследований этих веществ, а также вещества **2'** – продукта каталитического дегидрирования вещества **2** приведены в таблице. (В списках сигналов ЯМР с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет, гм – группа мультиплетов).

Вещество	Один из стерео-изомеров <b>1</b>	<b>2</b>	<b>2'</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Масс-спектрометрия: молекулярный ион (m/z)	90	136	132	130	156, 154
<sup>1</sup> H ЯМР (δ, м. д.)	8.17 (1H, т), 2.76 (2H, м), 1.15 (3H, т)	5.40 (1H, м), 4.70 (2H, *), 2.08–1.79 (6H, гм), 1.73 (3H, с), 1.65 (3H, с), 1.47 (1H, м)	7.38 (2H, д), 7.15 (2H, д), 5.35 (1H, д), 5.03 (1H, д), 2.36 (3H, с), 2.15 (3H, с)	4.10 (2H, т), 2.05 (3H, с), 1.68 (1H, м), 1.52 (2H, м), 0.92 (6H, д)	7.92 (2H, м), 7.57 (1H, м), 7.47 (2H, м), 4.70 (2H, с)
<sup>13</sup> C ЯМР (δ, м. д.)	179.6, 19.7, 12.5	150.1, 133.7, 120.8, 108.5, 41.2, 30.9, 30.7, 28.1, 23.5, 20.8	143.2, 138.5, 137.3, 129.0, 125.5, 111.7, 22.0, 21.2	172.2, 63.6, 37.3, 25.1, 22.5, 21.1	191.1, 134.2, 134.0, 128.9, 128.5, 46.0
<sup>17</sup> O ЯМР (δ, м. д.)	199	–	–	355, 197	540

\* - два перекрывающихся сигнала

1. Определите структуру всех зашифрованных соединений.
2. Для каждого соединения приведите формулы всех возможных стереоизомеров.
3. Каково соотношение интенсивностей сигналов в масс-спектре соединения **4**?

4. Какова рабочая частота ЯМР-спектрометра, использованного для регистрации спектров, если расстояние между одной из пар соседних сигналов в  $^1\text{H}$ -спектре соединения **3** составляет 1230 Гц?

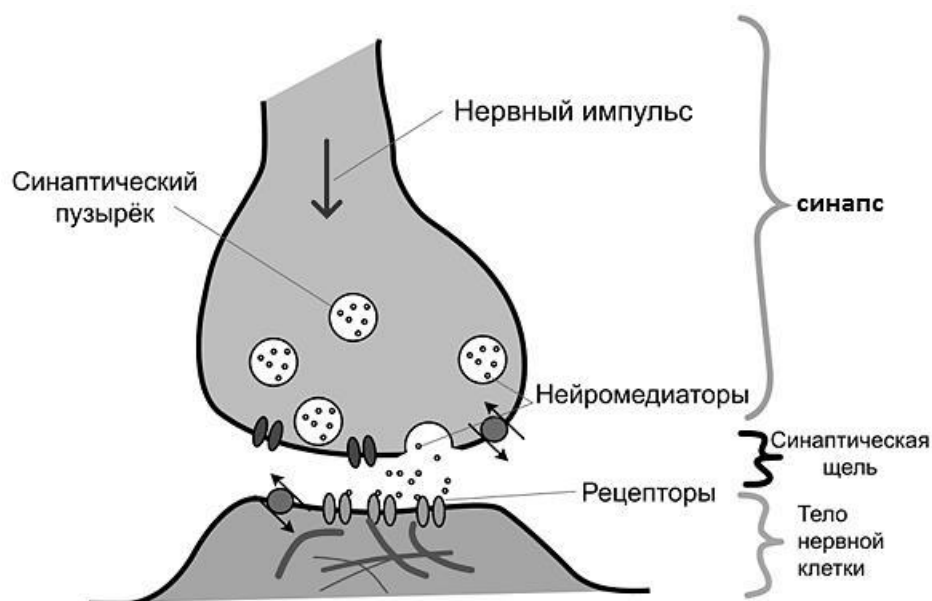
5. Напишите имя каждого из героев.

## Задача 2

### Лекарства для хорошего настроения

Наверное, все мы когда-либо грустим. Порой это проходит бесследно, а порой начинает доставлять неудобства в жизни. Но в этом случае свое психологическое здоровье можно улучшить с помощью фармакологических препаратов.

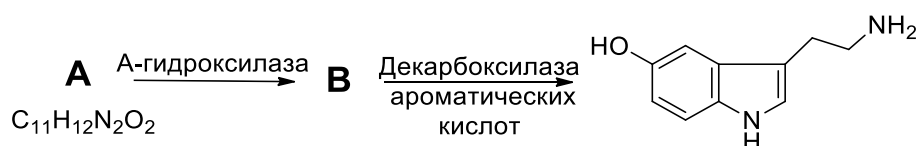
Ключевой синдром депрессии – тревожность и снижение настроения. Но проблема не только в этом, клиническая депрессия сопровождается и более серьезными симптомами. Тогда на помощь приходят антидепрессанты,



в том числе из класса селективных ингибиторов обратного захвата. Дело в том, что «гормон счастья» серотонин (как и другие нейромедиаторы) из синаптического пузырька попадает в синаптическую щель, где воспринимается рецепторами другого нейрона, после чего может либо разрушаться специальными ферментами, либо проходить дальше в тело другого нейрона, либо захватываться обратно, что чаще всего и происходит

при депрессии. Ингибитор обратного захвата блокирует возврат медиатора в клетку, из которой он вышел. Таким образом, в синаптической щели накапливается больше серотонина и повышается выраженность связанных с ним эффектов.

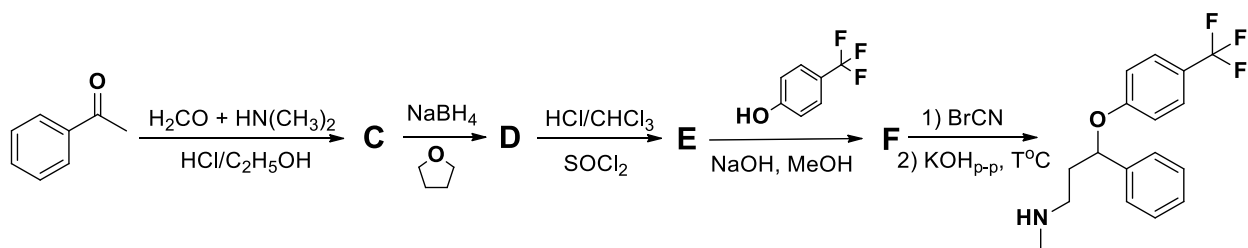
1. На схеме представлен биосинтез серотонина из ароматической аминокислоты **A**. Назовите аминокислоту **A** и расшифруйте структуры **A-B**.



2. Аминокислота **A** не вырабатывается в организме человека и других животных, при этом содержится, например, в бобах, темном шоколаде, орехах. Суточная потребность человека в аминокислоте **A** составляет 2 г, содержание в шоколаде 0.21 % (по массе). Рассчитайте, какую долю от суточной потребности в энергии получит школьник, если восполнить дефицит аминокислоты **A** он решит исключительно шоколадом? Считайте, что 1 г темного шоколада содержит 5.46 ккал, суточная потребность в энергии 3000 ккал.

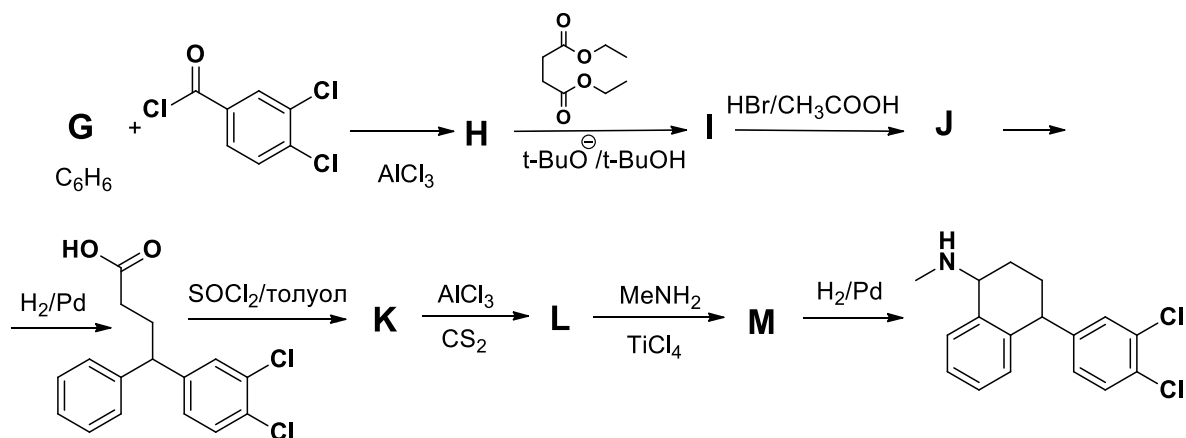
Одним из самых известных антидепрессантов класса ингибиторов обратного захвата серотонина (СИОЗС) является Прозак. Его активное вещество – Флуоксетин.

3. Ниже представлена схема синтеза Флуоксетина. Расшифруйте структуры **C-F**.



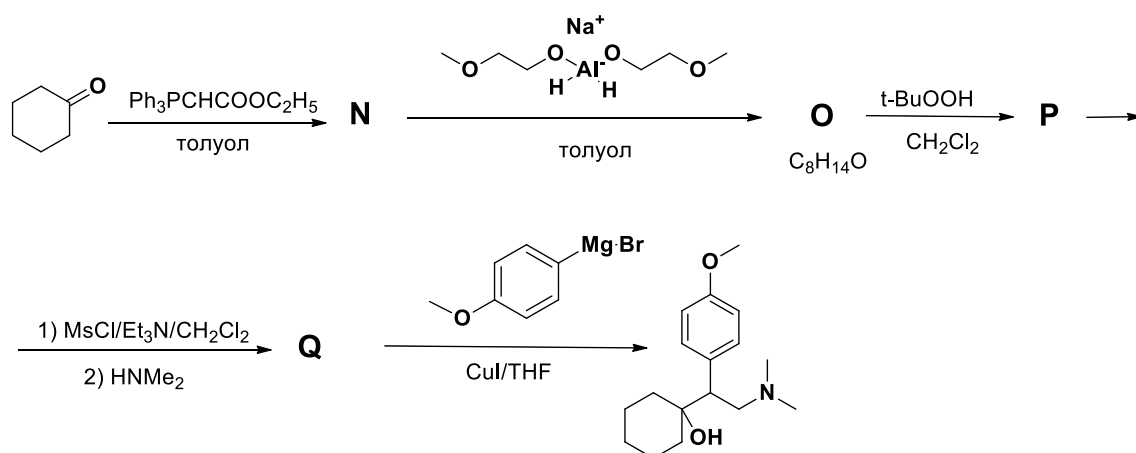
Еще одним «блокбастером» антидепрессантов того же класса является Золофт и его действующее вещество Сертралин.

4. Расшифруйте схему синтеза Сертралина, изобразите структурные формулы веществ **G–M**. Примите во внимание, что на стадии превращения **I–J** одновременно протекают две реакции.



Наиболее современными препаратами являются селективные ингибиторы обратного захвата серотонина и норадреналина (СИОЗСиН). Одним из ярких представителей антидепрессантов класса СИОЗСиН является Велаксин и его действующее вещество Венлафаксин.

5. Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза, указав структурные формулы веществ **N–Q**. Примите во внимание, что на стадии получения **O** происходит селективное восстановление, а превращение **P–Q** протекает через образование промежуточного соединения.





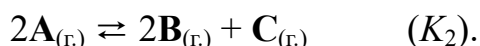
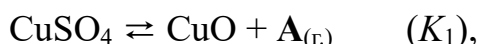
## Физическая химия

### Задача 1 (для 9 и 10 классов)

#### Разложение сульфата меди

При разложении сульфатов металлов образуются оксиды соответствующего металла и вещество А. Вещество А, однако, при повышенной температуре разлагается на В и С. Рассмотрим процесс разложения безводного сульфата меди (II) при повышенной температуре.

При нагревании сульфата меди происходят два обратимых процесса:



1. Определите формулы А, В и С.
2. Запишите выражения для констант равновесия  $K_1$  и  $K_2$ .
3. Выведите выражения для давлений газов А, В и С в сосуде, в который помещён избыток сульфата меди, после достижения равновесия в атмосфере аргона.
4. Как изменятся давления А, В и С, если увеличивать давление в этом сосуде а) путём добавления аргона при постоянной температуре, б) нагреванием сосуда при постоянном общем объёме? Ответ объясните. Дополнительно известно, что тепловые эффекты обеих реакций имеют одинаковый знак.

В сосуд объёмом 1.00 л, заполненный при 273 К аргоном под давлением 100 мм рт. ст., поместили навеску  $\text{CuSO}_4$  и нагрели до температуры 1050 К. После достижения равновесия оказалось, что масса твёрдой фазы уменьшилась на 0.3869 г, а давление в сосуде оказалось равным 108.59 кПа.

5. Определите константы равновесия  $K_1$  и  $K_2$  при данной температуре.
6. Известно, что разность энтальпий реакций (1) и (2) составляет 27 кДж/моль. Определите, при какой температуре при разложении сульфата

меди в инертной атмосфере количество образовавшегося **В** будет в 5 раз больше количества **А**.

При дальнейшем нагревании сосуда сульфат меди разложился полностью, и масса твёрдой фазы перестала изменяться. Однако начиная с температуры около 1400 К масса твёрдой фазы начала вновь уменьшаться.

7. Напишите уравнение реакции, объясняющей уменьшение массы твёрдой фазы при этой температуре.

8. Как будут изменяться давления **А**, **В** и **С** в сосуде при протекании этой реакции? Ответ объясните.

### *Дополнительная информация*

- 1) Константа равновесия  $K$  выражается через давления газов, выраженных в барах ( $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 750 \text{ мм рт. ст.}$ ). Твёрдые вещества не входят в выражение для константы равновесия.
- 2) Константа равновесия  $K$  связана с изменением энтальпии и энтропии реакции:

$$-RT \cdot \ln K = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

### Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов)

#### **Кинетика реакции образования фосгена**

Кинетика реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$  в газовой фазе была исследована Боденштейном в 1924 г. Им была изучена температурная зависимость константы скорости и порядки реакции по веществам. Реакция эта, как оказалось, протекает по радикальному цепному механизму.

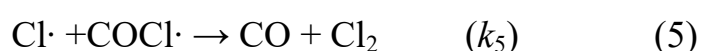
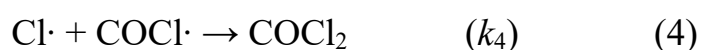
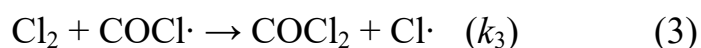
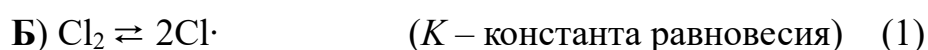
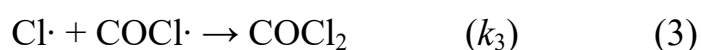
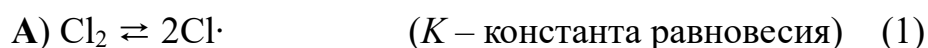
Для установления порядка реакции была проведена серия опытов. Сначала был измерен период полупревращения хлора при различных его начальных концентрациях (от 0.005 М до 0.01 М) и одинаковых начальных концентрациях СО (0.2 М). Было установлено, что период полупревращения хлора не зависит от его начальной концентрации.

В другом опыте при температуре 450 К была получена следующая зависимость концентрации CO от времени. Начальная концентрация хлора была равна 1.50 М.

$c(\text{CO}), \text{ ммоль/л}$	5.00	4.06	3.31	2.69
Время, с	0	120	240	360

1. Определите порядок реакции по CO и по хлору. Вычислите константу скорости при 450 К.

Для объяснения экспериментально определенных порядков реакции по реагентам было предложено два механизма (А и Б), приведенных ниже. Для их интерпретации можно использовать приближенные методы химической кинетики: *квазистационарное приближение*, согласно которому скорость образования нестабильных частиц-радикалов равна скорости их расходования, и *квазиравновесное приближение*, согласно которому для некоторых обратимых стадий наблюдается постоянное соотношение концентраций реагентов и продуктов, соответствующее значению константы равновесия этой стадии.



2. Выведите выражения для скорости образования фосгена для механизмов А и Б. При выводе необходимо воспользоваться квазистационарным приближением для нестабильных частиц-радикалов, а если указана константа равновесия, то квазиравновесным приближением для соответствующей реакции. В полученных Вами уравнениях должны содержаться только константы скорости и концентрации хлора и CO.

3. Определите порядки реакции по реагентам для механизма А.

4. Какие значения может принимать порядок реакции по СО и по Cl<sub>2</sub> для механизма Б при различных соотношениях между константами скорости и равновесия?

5. При каких соотношениях между константами равновесия и скорости порядки по веществам для механизма Б будут совпадать с экспериментально определёнными (т. е. с рассчитанными Вами в п. 1)? Учтите, что необходимо привести два различных варианта ответа. Для каждого из вариантов запишите выражение для эффективной константы скорости.

6. Было установлено, что  $k_4$  и  $k_5$  имеют близкие значения. Какой из двух предложенных Вами в п. 4 вариантов реализуется на самом деле?

7. Какие из веществ: кислород, пероксид бензоила (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO)<sub>2</sub>, хлорид нитрозила (NOCl) – будут повышать скорость образования фосгена в этой реакции? Ответ объясните.

**Дополнительная информация.** Для реакций различного порядка известны зависимости концентрации реагента от времени в общем виде:

$$n \text{ порядок } (n \neq 1): \frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n - 1)kt,$$

$$1 \text{ порядок: } \ln \frac{c_0}{c} = kt.$$

### Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

#### Как вырастить кристалл

*В ограниченном кристалле само природное явление как бы ставит готовую, хорошо сформулированную задачу...*

*И. И. Шафрановский*

Однажды на спецкурсе по химии любознательные школьники Антон и Лиза поспорили, кому из них удастся вырастить более крупный монокристалл. Сразу после занятия, не теряя времени, они решили приготовить необходимые для этого растворы.

– Для выращивания монокристалла сначала нужно получить кристалл-затравку, – сказал Антон, медленно перечитывая строки школьной методички, – ...возьмите электроплитку, стакан на 100 мл и приготовьте в нем 50 мл насыщенного при 40 °С раствора  $\text{CuSO}_4$ .

– Ты не сказал, какая масса реактива для этого требуется? – остановила его Лиза.

– Это же очевидно, – усмехнулся Антон, выписывая из справочника по аналитической химии какие-то значения. Затем он взвесил  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , растворил навеску в стакане с водой при нагревании и принялся охлаждать полученный раствор до комнатной температуры.

– Кристаллы выпадают! – обрадовалась Лиза, – Я возьму для затравки самый крупный.

– Тебе это не поможет, – улыбнулся Антон, извлекая из раствора кристалл.

После этого школьники взвесили по 17 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , растворили навески в стаканах объемом на 100 мл, добавив в них по 50 мл воды, затем опустили в растворы по затравке. Лиза оставила полученный раствор в стакане открытым, а Антон решил схитрить и отдал свой стакан с раствором знакомому студенту Максиму, который пообещал поставить его в старенький лабораторный бокс. Школьник подумал, что выращивание монокристалла в сухом боксе позволит ему легко опередить Лизу.

Через три дня Максим вернул Антону раствор. Однако кристалл в стакане оказался совсем маленьким, что очень удивило школьника. Не желая уступить в споре Лизе, Антон решил быстро найти в интернете новый способ ускоренного роста монокристаллов. В первые же 5 минут поиска он открыл сайт, на котором автор предлагал при выращивании кристаллов добавлять в раствор немного серной кислоты. «Отлично, этот метод подойдет», – торопливо решил Антон. Однако серной кислоты в лаборатории не оказалось, поэтому он добавил в свой стакан несколько капель раствора соляной кислоты и ушел.

На следующий день, вернувшись в кабинет химии, Антон обнаружил, что за ночь его кристалл полностью растворился! «Ужас! Нужно срочно все исправить, пока не поздно...» – подумал школьник и принялся за вычисления. Потратив немного времени на размышления, Антон взял стакан и приготовил такой же исходный раствор, как и четыре дня назад. После чего он поместил стакан с приготовленным раствором в пустой стакан объемом на 250 мл, и приготовил во внешнем стакане насыщенный раствор  $\text{RbCl}$  в 10 мл воды. Внешний стакан Антон герметично закрыл крышкой.

1. Рассчитайте, какая масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  потребовалась ребятам при получении затравок.

2. Оцените массу кристаллов Лизы и Антона через три дня после начала эксперимента. Здесь и далее считайте, что комнатная температура и влажность воздуха не изменяются и составляют  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и 80 % соответственно. До эксперимента сухой бокс был полностью заполнен аргоном, после опыта в нем установилось равновесие. Объем бокса 400 л, внутренний диаметр стакана объемом на 100 мл равен 47 мм. Вкладом массы затравки в массу кристалла необходимо пренебречь.

3. Предложите, как минимум одну обоснованную причину, почему Антон надеялся на более быстрый рост своего монокристалла в боксе, чем в открытом стакане. Что он не учел?

4. Предложите, как минимум один фактор, почему кристалл Антона растворился после добавления в раствор соляной кислоты, и объясните его влияние на систему с точки зрения термодинамики. Аргументированно поясните, мог ли школьник «спасти» свой кристалл, если бы полностью последовал инструкции с сайта и взял серную кислоту?

5. Оцените, кристалл какой массы получит Антон после достижения в своей системе термодинамического равновесия, то есть установления во внешнем стакане давления паров воды, равного насыщенному.

6. За какое время должно установиться равновесие в системе Антона, чтобы он смог на этот момент выиграть в споре у Лизы?

### Справочные данные

$\text{CuSO}_4$ : растворимость **22.3 г на 100 г воды (25 °С), 28.5 г на 100 г воды (40 °С)**, плотность насыщенных растворов примите равной **1.2 г/см<sup>3</sup>**.

$\text{RbCl}$ : растворимость **94 г на 100 г воды (25 °С)**.

Давление насыщенного пара воды  $p^0(25\text{ °С}) = 0.0313$  атм.

Для оценок высоту слоя воды, испарившейся с поверхности в открытую атмосферу, считайте как  $h_{\text{исп}}(\text{мм}) = 391.8 \cdot (1 - a) \cdot p^0 \cdot t$ , где  $a$  – влажность воздуха,  $p^0$  (атм) – давление насыщенных паров воды над чистой водой,  $t$  (дни) – время испарения.

Давление насыщенных паров воды над раствором в рассматриваемых растворах можно принять как  $p = p^0 \cdot \chi$ , где  $\chi$  – мольная доля воды среди всех частиц в растворе.

### Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

#### **Ферментативный катализ и уравнение Эйринга**

Хорошо известно, что чаще всего скорость катализируемых ферментами реакций описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$v = \frac{k_{cat}[E]_0[S]}{K_M + [S]},$$

где  $v$  – скорость реакции,  $[S]$  – концентрация субстрата (вещества, подвергающегося химическому превращению под действием фермента),  $[E]_0$  – общая концентрация фермента в растворе (как в свободном, так и связанном с субстратом виде),  $k_{cat}$  – константа скорости превращения субстрата, связанного с ферментом, в продукт реакции,  $K_M$  – константа Михаэлиса, характеризующая сродство субстрата к ферменту.

Изучение кинетики гидролиза пирофосфат-аниона в слабокислом буферном растворе в присутствии 0.66 нМ фермента пирофосфатазы при различных температурах в зависимости от концентрации пирофосфата привело к следующим результатам:

[S], M	$2.00 \cdot 10^{-6}$	$8.00 \cdot 10^{-6}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$
$v, M \cdot c^{-1}(25 \text{ }^\circ\text{C})$	$4.96 \cdot 10^{-8}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$1.72 \cdot 10^{-7}$	$2.33 \cdot 10^{-7}$	$2.90 \cdot 10^{-7}$
$v, M \cdot c^{-1}(45 \text{ }^\circ\text{C})$	$2.72 \cdot 10^{-7}$	$8.59 \cdot 10^{-7}$	$1.55 \cdot 10^{-6}$	$2.21 \cdot 10^{-6}$	$2.77 \cdot 10^{-6}$

[S], M	$7.20 \cdot 10^{-5}$	$9.80 \cdot 10^{-5}$	$1.28 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$
$v, M \cdot c^{-1}(25 \text{ }^\circ\text{C})$	$3.51 \cdot 10^{-7}$	$4.34 \cdot 10^{-7}$	$5.28 \cdot 10^{-7}$	$6.37 \cdot 10^{-7}$	$7.50 \cdot 10^{-7}$
$v, M \cdot c^{-1}(45 \text{ }^\circ\text{C})$	$3.51 \cdot 10^{-6}$	$4.08 \cdot 10^{-6}$	$4.88 \cdot 10^{-6}$	$5.48 \cdot 10^{-6}$	$6.40 \cdot 10^{-6}$

1. Что является продуктом гидролиза?

2. Определите значения констант скорости гидролиза пирофосфат-аниона в виде комплекса с пирофосфатазой ( $k_{cat}$ ) и в отсутствие фермента при 25 и 45 °С.

Для описания зависимости скорости реакции от температуры вместо эмпирического уравнения Аррениуса  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  часто используют уравнение

Эйринга  $k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ , которое имеет теоретическое обоснование. В этом

уравнении  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> – постоянная Больцмана,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка, а  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  – энтальпия и энтропия активации, которые часто принимаются не зависящими от температуры (при не слишком большом ее изменении).

3. Приведите выражения, позволяющие вычислить энергию активации процесса при использовании уравнения Аррениуса и энтальпию активации при использовании уравнения Эйринга, если известны два значения констант скорости реакции  $k_1$  и  $k_2$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

4. Если известны значений констант скорости при нескольких температурах, то для определения параметров активации можно построить график зависимости в определенных координатах. Чтобы минимизировать погрешность полученных данных, необходимо, чтобы эта зависимость была линейной, поэтому при анализе кинетики с помощью уравнения Аррениуса



используют координаты  $\ln k$  против  $1/T$ . Какие координаты следует использовать в случае уравнения Эйринга?

**5.** Используя уравнение Эйринга, оцените значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (при 25 °С) активации гидролиза пирофосфат-аниона в виде комплекса с ферментом и в отсутствие фермента. Можно ли заключить, что ферментативный катализ в данном случае имеет энтальпийную либо энтропийную природу?

**6.** Выберите верное утверждение:

- а) фермент снижает энтальпию гидролиза
- б) фермент повышает энтропию гидролиза
- в) оба утверждения а) и б) верны
- г) оба утверждения а) и б) неверны

*Таблица ионных радиусов, Å*

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag <sup>+1</sup>	2	0.67	Cd <sup>+2</sup>	12	1.31	Cu <sup>+2</sup>	4	0.57
Ag <sup>+1</sup>	4	1.02	Ce <sup>+3</sup>	6	1.01	Cu <sup>+2</sup>	6	0.73
Ag <sup>+1</sup>	6	1.15	Ce <sup>+3</sup>	8	1.143	Cu <sup>+3</sup>	6(HC)	0.54
Ag <sup>+2</sup>	4	0.79	Ce <sup>+3</sup>	10	1.25	Dy <sup>+2</sup>	6	1.07
Ag <sup>+2</sup>	6	0.94	Ce <sup>+3</sup>	12	1.34	Dy <sup>+2</sup>	8	1.19
Ag <sup>+3</sup>	4	0.67	Ce <sup>+4</sup>	6	0.87	Dy <sup>+3</sup>	6	0.912
Ag <sup>+3</sup>	6	0.75	Ce <sup>+4</sup>	8	0.97	Dy <sup>+3</sup>	8	1.027
Al <sup>+3</sup>	4	0.39	Ce <sup>+4</sup>	10	1.07	Er <sup>+3</sup>	6	0.89
Al <sup>+3</sup>	6	0.535	Ce <sup>+4</sup>	12	1.14	Er <sup>+3</sup>	8	1.004
As <sup>+3</sup>	6	0.58	Cl <sup>-1</sup>	6	1.81	Eu <sup>+2</sup>	6	1.17
Au <sup>+1</sup>	6	1.37	Co <sup>+2</sup>	4(BC)	0.58	Eu <sup>+2</sup>	8	1.25
Au <sup>+3</sup>	4	0.68	Co <sup>+2</sup>	6(BC)	0.745	Eu <sup>+2</sup>	10	1.35
Au <sup>+3</sup>	6	0.85	Co <sup>+2</sup>	6(HC)	0.65	Eu <sup>+3</sup>	6	0.947
Au <sup>+5</sup>	6	0.57	Co <sup>+3</sup>	6(BC)	0.61	Eu <sup>+3</sup>	8	1.066
Ba <sup>+2</sup>	6	1.35	Co <sup>+3</sup>	6(HC)	0.545	F <sup>-1</sup>	4	1.31
Ba <sup>+2</sup>	8	1.42	Cr <sup>+2</sup>	6(BC)	0.8	F <sup>-1</sup>	6	1.33
Ba <sup>+2</sup>	10	1.52	Cr <sup>+2</sup>	6(HC)	0.73	Fe <sup>+2</sup>	4(BC)	0.63
Ba <sup>+2</sup>	12	1.61	Cr <sup>+3</sup>	6	0.615	Fe <sup>+2</sup>	4(BC)	0.64
Be <sup>+2</sup>	4	0.27	Cr <sup>+4</sup>	4	0.41	Fe <sup>+2</sup>	6(BC)	0.78
Be <sup>+2</sup>	6	0.45	Cr <sup>+4</sup>	6	0.55	Fe <sup>+2</sup>	6(HC)	0.61
Bi <sup>+3</sup>	6	1.03	Cr <sup>+5</sup>	4	0.345	Fe <sup>+2</sup>	8(BC)	0.92
Bi <sup>+3</sup>	8	1.17	Cr <sup>+5</sup>	6	0.49	Fe <sup>+3</sup>	4(BC)	0.49
Bi <sup>+5</sup>	6	0.76	Cr <sup>+6</sup>	4	0.26	Fe <sup>+3</sup>	6(BC)	0.645
Br <sup>-1</sup>	6	1.96	Cr <sup>+6</sup>	6	0.44	Fe <sup>+3</sup>	6(HC)	0.55
Ca <sup>+2</sup>	6	1	Cs <sup>+1</sup>	6	1.67	Fe <sup>+3</sup>	8(BC)	0.78
Ca <sup>+2</sup>	8	1.12	Cs <sup>+1</sup>	8	1.74	Fe <sup>+4</sup>	6	0.585
Ca <sup>+2</sup>	10	1.23	Cs <sup>+1</sup>	10	1.81	Fe <sup>+6</sup>	4	0.25
Ca <sup>+2</sup>	12	1.34	Cs <sup>+1</sup>	12	1.88	Ga <sup>+3</sup>	4	0.47
Cd <sup>+2</sup>	4	0.78	Cu <sup>+1</sup>	2	0.46	Ga <sup>+3</sup>	6	0.62
Cd <sup>+2</sup>	6	0.95	Cu <sup>+1</sup>	4	0.6	Gd <sup>+3</sup>	6	0.938
Cd <sup>+2</sup>	8	1.1	Cu <sup>+1</sup>	6	0.77	Gd <sup>+3</sup>	8	1.053

Ион	КЧ*	Радиус
Ge <sup>+2</sup>	6	0.73
Ge <sup>+4</sup>	4	0.39
Ge <sup>+4</sup>	6	0.53
Hf <sup>+4</sup>	4	0.58
Hf <sup>+4</sup>	6	0.71
Hf <sup>+4</sup>	8	0.83
Hg <sup>+1</sup>	6	1.19
Hg <sup>+2</sup>	2	0.69
Hg <sup>+2</sup>	4	0.96
Hg <sup>+2</sup>	6	1.02
Hg <sup>+2</sup>	8	1.14
Ho <sup>+3</sup>	6	0.901
Ho <sup>+3</sup>	8	1.015
Ho <sup>+3</sup>	10	1.12
I <sup>-1</sup>	6	2.2
In <sup>+3</sup>	4	0.62
In <sup>+3</sup>	6	0.8
In <sup>+3</sup>	8	0.92
Ir <sup>+3</sup>	6	0.68
Ir <sup>+4</sup>	6	0.625
Ir <sup>+5</sup>	6	0.57
K <sup>+1</sup>	6	1.38
K <sup>+1</sup>	8	1.51
K <sup>+1</sup>	10	1.59
K <sup>+1</sup>	12	1.64
La <sup>+3</sup>	6	1.032
La <sup>+3</sup>	8	1.16
La <sup>+3</sup>	10	1.27
La <sup>+3</sup>	12	1.36
Li <sup>+1</sup>	4	0.59
Li <sup>+1</sup>	6	0.76
Li <sup>+1</sup>	8	0.92

Ион	КЧ*	Радиус
Lu <sup>+3</sup>	6	0.861
Lu <sup>+3</sup>	8	0.977
Mg <sup>+2</sup>	4	0.57
Mg <sup>+2</sup>	6	0.72
Mg <sup>+2</sup>	8	0.89
Mn <sup>+2</sup>	8	0.96
Mn <sup>+2</sup>	4(BC)	0.66
Mn <sup>+2</sup>	5(BC)	0.75
Mn <sup>+2</sup>	6(BC)	0.83
Mn <sup>+2</sup>	6(HC)	0.67
Mn <sup>+3</sup>	6(BC)	0.645
Mn <sup>+3</sup>	6(HC)	0.58
Mn <sup>+4</sup>	4	0.39
Mn <sup>+4</sup>	6	0.53
Mn <sup>+5</sup>	4	0.33
Mn <sup>+6</sup>	4	0.255
Mn <sup>+7</sup>	4	0.25
Mn <sup>+7</sup>	6	0.46
Mo <sup>+3</sup>	6	0.69
Mo <sup>+4</sup>	6	0.65
Mo <sup>+5</sup>	4	0.46
Mo <sup>+5</sup>	6	0.61
Mo <sup>+6</sup>	4	0.41
Mo <sup>+6</sup>	6	0.59
N <sup>-3</sup>	4	1.46
Na <sup>+1</sup>	4	0.99
Na <sup>+1</sup>	6	1.02
Na <sup>+1</sup>	8	1.18
Na <sup>+1</sup>	12	1.39
Nb <sup>+3</sup>	6	0.72
Nb <sup>+4</sup>	6	0.68
Nb <sup>+4</sup>	8	0.79

Ион	КЧ*	Радиус
Nb <sup>+5</sup>	4	0.48
Nb <sup>+5</sup>	6	0.64
Nb <sup>+5</sup>	8	0.74
Nd <sup>+2</sup>	8	1.29
Nd <sup>+3</sup>	6	0.983
Nd <sup>+3</sup>	8	1.109
Nd <sup>+3</sup>	12	1.27
Ni <sup>+2</sup>	4	0.55
Ni <sup>+2</sup>	6	0.69
Ni <sup>+3</sup>	6(BC)	0.6
Ni <sup>+3</sup>	6(HC)	0.56
Ni <sup>+4</sup>	6(HC)	0.48
O <sup>-2</sup>	4	1.38
O <sup>-2</sup>	6	1.4
O <sup>-2</sup>	8	1.42
OH <sup>-1</sup>	2	1.32
OH <sup>-1</sup>	4	1.35
OH <sup>-1</sup>	6	1.37
Os <sup>+4</sup>	6	0.63
Os <sup>+5</sup>	6	0.575
Os <sup>+6</sup>	6	0.545
Os <sup>+7</sup>	6	0.525
Os <sup>+8</sup>	4	0.39
Pb <sup>+2</sup>	4	0.98
Pb <sup>+2</sup>	6	1.19
Pb <sup>+2</sup>	8	1.29
Pb <sup>+2</sup>	10	1.4
Pb <sup>+2</sup>	12	1.49
Pb <sup>+4</sup>	4	0.65
Pb <sup>+4</sup>	6	0.775
Pb <sup>+4</sup>	8	0.94
Pd <sup>+2</sup>	4	0.64

Ион	КЧ*	Радиус
Pd <sup>+2</sup>	6	0.86
Pd <sup>+4</sup>	6	0.615
Pr <sup>+3</sup>	6	0.99
Pr <sup>+3</sup>	8	1.126
Pr <sup>+4</sup>	6	0.85
Pr <sup>+4</sup>	8	0.96
Pt <sup>+2</sup>	4	0.6
Pt <sup>+2</sup>	6	0.8
Pt <sup>+4</sup>	6	0.625
Ra <sup>+2</sup>	8	1.48
Ra <sup>+2</sup>	12	1.7
Rb <sup>+1</sup>	6	1.52
Rb <sup>+1</sup>	8	1.61
Rb <sup>+1</sup>	10	1.66
Rb <sup>+1</sup>	12	1.72
Re <sup>+4</sup>	6	0.63
Re <sup>+5</sup>	6	0.58
Re <sup>+6</sup>	6	0.55
Re <sup>+7</sup>	4	0.38
Re <sup>+7</sup>	6	0.53
Rh <sup>+3</sup>	6	0.665
Rh <sup>+4</sup>	6	0.6
Ru <sup>+3</sup>	6	0.68
Ru <sup>+4</sup>	6	0.62
Ru <sup>+5</sup>	6	0.565
Ru <sup>+8</sup>	4	0.36
S <sup>-2</sup>	6	1.84
Sb <sup>+3</sup>	6	0.76
Sc <sup>+3</sup>	6	0.745
Sc <sup>+3</sup>	8	0.87
Se <sup>-2</sup>	6	1.98

Ион	КЧ*	Радиус
Sm <sup>+2</sup>	8	1.27
Sm <sup>+3</sup>	6	0.958
Sm <sup>+3</sup>	8	1.079
Sm <sup>+3</sup>	12	1.24
Sn <sup>+4</sup>	4	0.55
Sn <sup>+4</sup>	6	0.69
Sn <sup>+4</sup>	8	0.81
Sr <sup>+2</sup>	6	1.18
Sr <sup>+2</sup>	8	1.26
Sr <sup>+2</sup>	10	1.36
Sr <sup>+2</sup>	12	1.44
Ta <sup>+3</sup>	6	0.72
Ta <sup>+4</sup>	6	0.68
Ta <sup>+5</sup>	6	0.64
Ta <sup>+5</sup>	8	0.74
Tb <sup>+3</sup>	6	0.923
Tb <sup>+3</sup>	8	1.04
Tb <sup>+4</sup>	6	0.76
Tb <sup>+4</sup>	8	0.88
Tc <sup>+4</sup>	6	0.645
Tc <sup>+7</sup>	4	0.37
Tc <sup>+7</sup>	6	0.56
Te <sup>+4</sup>	4	0.66
Te <sup>+4</sup>	6	0.97
Te <sup>-2</sup>	6	2.21
Ti <sup>+2</sup>	6	0.86
Ti <sup>+3</sup>	6	0.67
Ti <sup>+4</sup>	4	0.42
Ti <sup>+4</sup>	6	0.605
Ti <sup>+4</sup>	8	0.74
Tl <sup>+1</sup>	6	1.5

Ион	КЧ*	Радиус
Tl <sup>+1</sup>	8	1.59
Tl <sup>+1</sup>	12	1.7
Tl <sup>+3</sup>	4	0.75
Tl <sup>+3</sup>	6	0.885
Tl <sup>+3</sup>	8	0.98
Tm <sup>+2</sup>	6	1.03
Tm <sup>+3</sup>	6	0.88
Tm <sup>+3</sup>	8	0.994
V <sup>+2</sup>	6	0.79
V <sup>+3</sup>	6	0.64
V <sup>+4</sup>	6	0.58
V <sup>+4</sup>	8	0.72
V <sup>+5</sup>	4	0.355
V <sup>+5</sup>	6	0.54
W <sup>+4</sup>	6	0.66
W <sup>+5</sup>	6	0.62
W <sup>+6</sup>	4	0.42
W <sup>+6</sup>	6	0.6
Y <sup>+3</sup>	6	0.9
Y <sup>+3</sup>	8	1.019
Yb <sup>+2</sup>	6	1.02
Yb <sup>+2</sup>	8	1.14
Yb <sup>+3</sup>	6	0.868
Yb <sup>+3</sup>	8	0.985
Zn <sup>+2</sup>	4	0.6
Zn <sup>+2</sup>	6	0.74
Zn <sup>+2</sup>	8	0.9
Zr <sup>+4</sup>	4	0.59
Zr <sup>+4</sup>	6	0.72
Zr <sup>+4</sup>	8	0.84

\* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние,  $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{см}$