

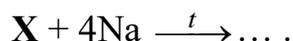
Десятый класс

Проверке подлежит только лицевая сторона бланка ответа! Все численные результаты должны быть подтверждены расчетом, хотя бы коротким. Все качественные ответы должны иметь обоснование, хотя бы короткое. В противном случае оценка 0 баллов.

Задача 10-1

Азы получения одного металла

Получение тугоплавкого металла **М** обычно проводят восстановлением его соединения **X** магнием: $X + 2Mg \xrightarrow{t} \dots$, хотя исторически первым способом его выделения в чистом виде было взаимодействие с натрием, в ходе которого реакционная смесь сильно нагревается (в реакции с 10 г **X** выделяется 49.9 кДж теплоты):



Кроме того, были попытки его получения из **X** восстановлением водородом по реакции: $X + 2H_2 \xrightarrow{t} \dots$

Все эти реакции проводятся при высоких температурах (выше 700 °С). Температурный режим проведения процессов термодинамически определяется изменениями энергии Гиббса этих реакций (в Дж/моль), которые зависят от температуры (в К) следующим образом (порядок зависимостей не совпадает с порядком описания реакций в тексте):

$$\Delta G^\circ = 366900 - 150T, \quad \Delta G^\circ = -540600 + 188T, \quad \Delta G^\circ = -946400 + 273T.$$

Соотнесите зависимости энергии Гиббса от температуры с описанными в задаче реакциями. Ответ объясните.

- . Определите металл **М** и соединение **X**. Ответ объясните расчётом.
- . Какой из трёх процессов требует наибольшей температуры? Рассчитайте, при какой минимальной температуре он будет протекать при стандартных давлениях компонентов.

В качестве альтернативного лабораторного способа получения небольших порций **М** предложена реакция оксида **М** с твердым веществом **Y**. В твердой смеси продуктов присутствует **М** и основной оксид, использовавшийся ещё в

Древнем Риме для получения цемента, его удаляют промывкой смеси соляной кислотой. Также при взаимодействии 1.000 г оксида **M** с 1.054 г **Y** образуется 0.241 л газа (при 900°C и 10 атм).

. Определите формулу **Y**, запишите уравнение реакции получения **M**. Ответ объясните расчётом.

Получение восстановлением водородом этого металла не является предпочтительным, так как **M** способен образовывать довольно устойчивые гидриды нестехиометричного состава MH_x . Образец MH_x массой 5.00 г полностью растворили в избытке соляной кислоты (*реакция 1*). Образовавшийся в результате окрашенный раствор со временем на воздухе побледнел (*реакция 2*). Для количественного определения содержания **M** в этом растворе побледневший раствор выдержали некоторое время над металлическим цинком (*реакция 3*), после чего отобрали из полученного раствора одну десятую часть и оттитровали раствором перманганата калия. На титрование ушло 19.68 мл 0.1024 М раствора $KMnO_4$.

. Рассчитайте состав MH_x . Запишите уравнения *реакций 1 – 4*. Ответ подтвердите расчётом.

Задача 10-2

Повесть о далёком страннике...

The mountains are calling and I must go.

Комплексные соединения играют в современной неорганической химии поистине огромное значение и не перестают поражать учёных своим разнообразием. Для получения одного из примечательных представителей



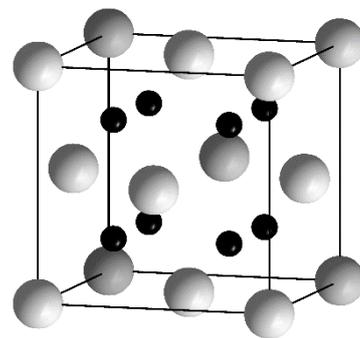
данного класса - вещества **Z** - можно использовать следующую схему, выбрав в качестве исходных соединений простые вещества **X** и **Y**.

Виновный, согласно легенде, в отравлении сотен норвежских плавильщиков руды серебристый металл **X** вводят в реакцию с хлором при температуре 800°C, при этом образуется бинарное вещество **A** голубого

цвета (*р-ция 1*), взаимодействие которого с газообразным аммиаком, сопровождающееся увеличением массы образца на 78,5%, приводит к кристаллическому соединению **В** (*р-ция 2*), содержащему 30,612% хлора по массе и являющемуся исходным для синтеза многих комплексных соединений данного элемента.

При длительном пропускании кислорода через водный раствор **В** и хлорида аммония в присутствии активированного угля (катализатор) образуется вещество **С** (*р-ция 3*), выделяющееся из раствора в виде оранжево-жёлтых кристаллов. Интересно, что в отсутствие катализатора осадок не выпадает, а при подкислении соляной кислотой этого раствора кристаллизуется красно-розовое соединение **Д** (*р-ция 4*). Известно, что при добавлении к равным объёмам изомолярных растворов **С** и **Д** избытка нитрата серебра в первом случае масса выделяющегося белого осадка в 1,5 раза больше, чем во втором.

Окисление тяжёлого серебристого металла **У** на воздухе при повышенной температуре приводит к бинарному веществу **Е** (*р-ция 5*), которое кристаллизуется в кубической элементарной ячейке, представленной на рисунке ($a = 5,3947\text{Å}$, $\rho = 11380\text{ кг/м}^3$). Твердофазное взаимодействие **Е** и надпероксида калия при высокой температуре позволяет получить соединение **Г** (*р-ция 6*), содержащее 26,956% калия по массе, при растворении которого в воде образуется зелёный раствор вещества **Г** (*р-ция 7*), анион которого имеет форму искажённого октаэдра и обладает нулевым дипольным моментом.



Для получения игольчатых кристаллов соединения **Z**, содержащих 11,078% металла **X** по массе, к 0,005 М раствору **Г** в 4,9 М LiOH добавляли избыток 0,100 М водного раствора вещества **С** и выдерживали в холодильнике 24 ч.

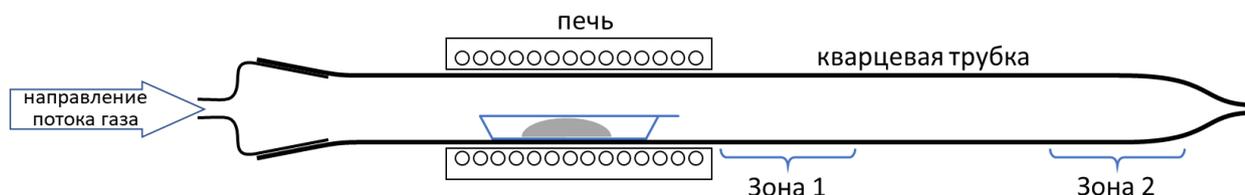
Вопросы и задания:

- 1) Установите формулы веществ **A-G** и комплексного соединения **Z**, определите металлы **X** и **У**. Ответ подтвердите расчётами.
- 2) Напишите уравнения реакций 1 – 7.

3) Определите координационные числа (к.ч.) и координационные полиэдры (к.п.) атомов в кристаллической структуре **E**.

4) Приведите структурную формулу аниона вещества **G** и изобразите все возможные его изомеры.

Задача 10-3



С твердым бесцветным кристаллическим веществом **X** провели ряд опытов. Для этого навески этого вещества помещали в лодочку внутри трубчатой печи (см. рисунок), в которой постепенно повышали температуру, доводя ее до указанной. Затем печь охлаждали в инертной атмосфере, лодочку вынимали и фиксировали изменение массы. В ходе описанных опытов материал лодочки никак не изменяется. Было проведено 6 опытов, отличающихся газовой атмосферой внутри печи и максимальной температурой нагрева. В **опыте 4** в печь в токе нагретого инертного газа подавали пары серы.

Результаты опытов сведены в таблицу:

№ опыта	условия	изменение массы, %	Наблюдения		
			остаток в лодочке	Зона 1	Зона 2
С	1	-100	—	коричневые кристаллы	оранжевые кристаллы
О			черный	—	тёмно-серые кристаллы
Н		-88.2	серый	—	тёмно-серые кристаллы
А	г	-81.4	черный	—	тёмно-серые и жёлтые кристаллы
HF,	800°C		белый	—	тёмно-серые кристаллы
Ar,	200°C	-34.6	белый*	—	—

* при сгорании в кислороде газа на выходе из реактора образуется смесь веществ, часть из которых поглощается раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вопросы:

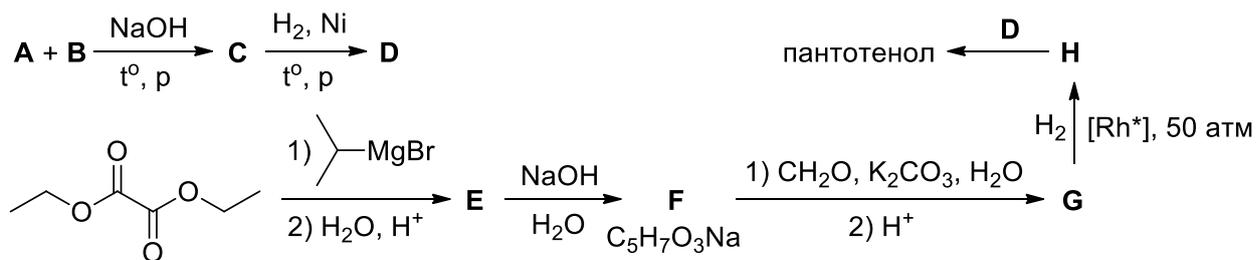
1. Определите состав соединений, остающихся в лодочке после проведения опытов 2 – 6, состав коричневых кристаллов в опыте 1, а также вещество **X**. Ответ подтвердите расчётами.
2. Запишите уравнения реакций, протекающих в опытах 1 – 6.
3. Запишите уравнения реакций, последовательно происходящих в водном растворе вещества **X** при постепенном добавлении хлорной воды. Какова будет окраска конечного раствора?

Задача 10-4

Для лечения повреждений кожи широко применяется препарат *Пантенол*, действующим веществом которого является декспантенол, или пантотенол – (*R*)-2,4-дигидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-3,3-диметилбутанамид. Данное соединение является производным витамина В5 – пантотеновой кислоты. Препараты данной группы интенсивно исследуются с момента их открытия в 1934 году.

1. Приведите структурную формулу пантотенола.

В настоящее время существует несколько подходов к синтезу пантотенола. Один из них, основанный на доступных реагентах, приведён ниже.



[Rh*] - хиральный комплекс родия

Известно, что эквимольная газообразная смесь реагентов **A** и **B** имеет плотность по водороду 17.75, а соединения **G** и **H** – гетероциклические.

2. Приведите структурные формулы соединений **A** – **H**.

Приведённый на схеме способ асимметрического гидрирования **G** на хиральном комплексе родия был предложен японскими исследователями в 1985 году. Этот подход приводит к преимущественному получению **H** с *R*-конфигурацией асимметрического центра, хотя на стадии гидрирования

неизбежно образуется небольшая примесь *S*-изомера **H**. На этапе очистки исследователи оценивали соотношение энантиомеров, измеряя угол вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света α (при фиксированной концентрации 10 г/л) и вычисляя энантиомерный избыток *ee*.

Этап очистки	α	<i>ee</i>
I	-40.8°	80.5%
II	-47.7°	94.27%
III	-49.87°	?

3. Рассчитайте энантиомерный избыток продукта после третьего этапа очистки.

4. Каков будет угол поворота плоскости поляризации α : а) у 100% *R*-энантиомера **H**; б) у 100% *S*-энантиомера **H**; в) у эквимольной смеси энантиомеров **H**; г) у смеси с *ee* = 20%?

Примечания: Энантиомерный избыток – характеристика смеси энантиомеров, рассчитываемая по формуле: $ee(\%) = 100 \cdot \frac{\chi_R - \chi_S}{\chi_R + \chi_S}$, где χ – мольная доля соответствующего энантиомера.

Задача 10-5

Жизненно важная неорганика

Живые организмы состоят, помимо воды, в основном из органических веществ. Однако многие исключительно важные ферментативные процессы протекают только в присутствии неорганических ионов, а некоторые процессы осуществляются самими ионами металлов в составе ферментов.

Выделенная из организма быков супероксиддисмутаза – фермент, представляющий собой белковую молекулу с четырьмя местами связывания ионов металлов, с двумя из которых эффективно связываются ионы меди, вступая в равновесия:

C

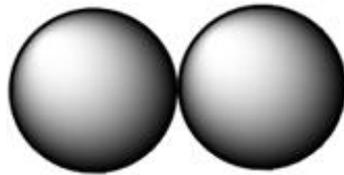
В первом приближении можно считать, что молекула E состоит из двух

B

E

C

одинаковых соприкасающихся шарообразных субъединиц (см. рисунок), каждая из которых содержит по одному эффективному для связывания меди сайту. Большое расстояние между ними обуславливает независимость связывания ионов меди с каждым из них. Молекулярная масса E составляет $3.2 \cdot 10^4$ г/моль.



. Используя характерную для белков плотность (1.3 г/см^3) и приведенное описание формы белка, оцените максимально возможное расстояние между центрами связывания меди (в нм). Считайте, что они расположены на поверхности белка. Приведите расчёты.

Хотя связывание белка с ионами меди двумя одинаковыми сайтами происходит независимо, из-за статистических факторов термодинамически стадии (1) и (2) различны: при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta_r G_1^\circ$ на 3.43 кДж/моль меньше, чем $\Delta_r G_2^\circ$.
. Во сколько раз K_1 больше K_2 ? Приведите рассуждения и расчеты.

В раствор при постоянной температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ввели ионы Cu^{2+} (начальная концентрация 100 мкмоль/л) и некоторое количество фермента E . После установления равновесия концентрация ионов меди, не связанных с ферментом, оказалась в 3500 раз меньше начальной, а несвязанного с медью фермента осталось 1.7% от начальной его концентрации.

. Рассчитайте константы связывания K_1 и K_2 и начальную концентрацию фермента в растворе.

В серии экспериментов с различной начальной концентрацией ионов меди равновесия в каждом эксперименте равновесная концентрация $[E]$ была одинакова. После установления равновесия измеряли также $[\text{Cu}^{2+}]$, которая оказывалась в каждом эксперименте различной. Данные о зависимости c_{Cu} от

С

В каких координатах зависимость c_{Cu} от $[Cu^{2+}]$ оказывается линейной? Как качественно можно образ представить эту зависимость. Запишите выражения для точек пересечения с осями координат.

Медь связывается ферментом почти полностью, что затрудняет исследование равновесий (1) и (2). Для преодоления этого затруднения вместо самих ионов меди (II) берут достаточно устойчивый комплекс CuL_2 , что уменьшает эффективность связывания меди, но увеличивает точность измерения равновесных концентраций.

. Выразите константы равновесия реакций

С

С

ч

Ь

е **Справочная информация:**

Е

р О



б Стандартное изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$ связано с константой равновесия:

$$\ddot{\epsilon} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

к

п

а

р

а

а

р

а

д

и

р † Константа устойчивости – константа равновесия образования комплексного соединения из иона металла и лигандов в растворе.

в

м