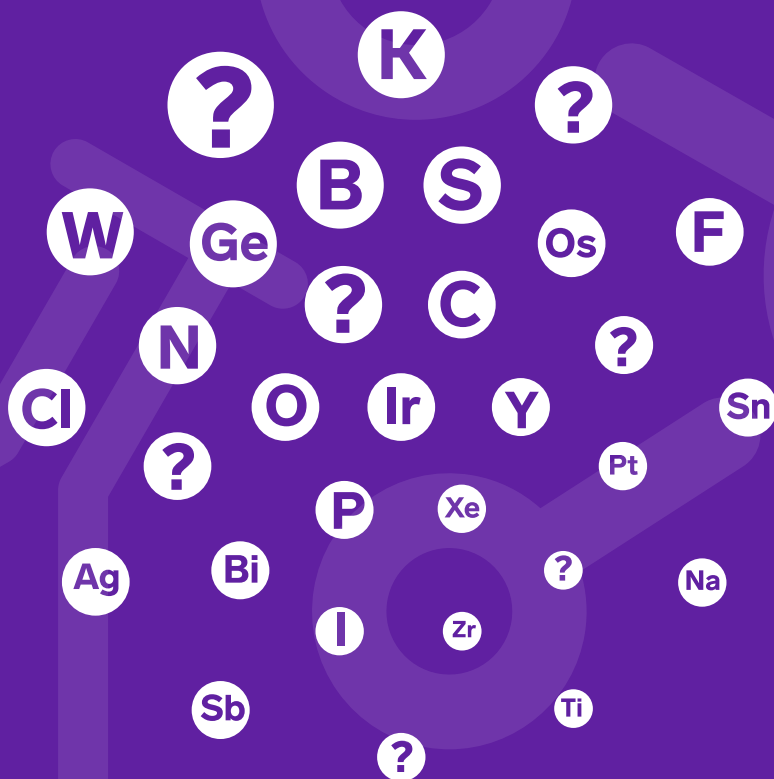




Сириус
Образовательный центр

СБОРНИК ЗАДАЧ

УЧАЩИХСЯ
VIII И IX ХИМИЧЕСКИХ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ



СОСТАВИТЕЛЬ
Курамшин Б.К.

РЕДАКТОРЫ
доцент Дроздов А.А., профессор Еремин В.В.

ВЁРСТКА
Ратников Д.С.

Выражаем благодарность за помощь в подготовке сборника преподавателям VIII и IX Химических образовательных программ Жигилевой Е.А., Чернову Н.О., Козлову М.И., Карповой Е.В.

АВТОРЫ ЗАДАЧ

Багаутдинов А.
Дмитриев Д.
Дритов М.
Захаров К.
Ивентьева А.
Ильинец А.
Корнякова К.
Кошлань В.

Лукаш Т.
Мальцев Д.
Миронов В.
Михайленко В.
Путилин К.
Руденко К.
Савченко И.
Смирнова С.
Стребко К.

Тиганов Я.
Томилов А.
Тягусова К.
Урусова С.
Феткуллова А.
Хайрутдинов Т.
Цыцарева А.
Чаркин Т.

СБОРНИК ЗАДАЧ

УЧАЩИХСЯ

VIII И IX ХИМИЧЕСКИХ

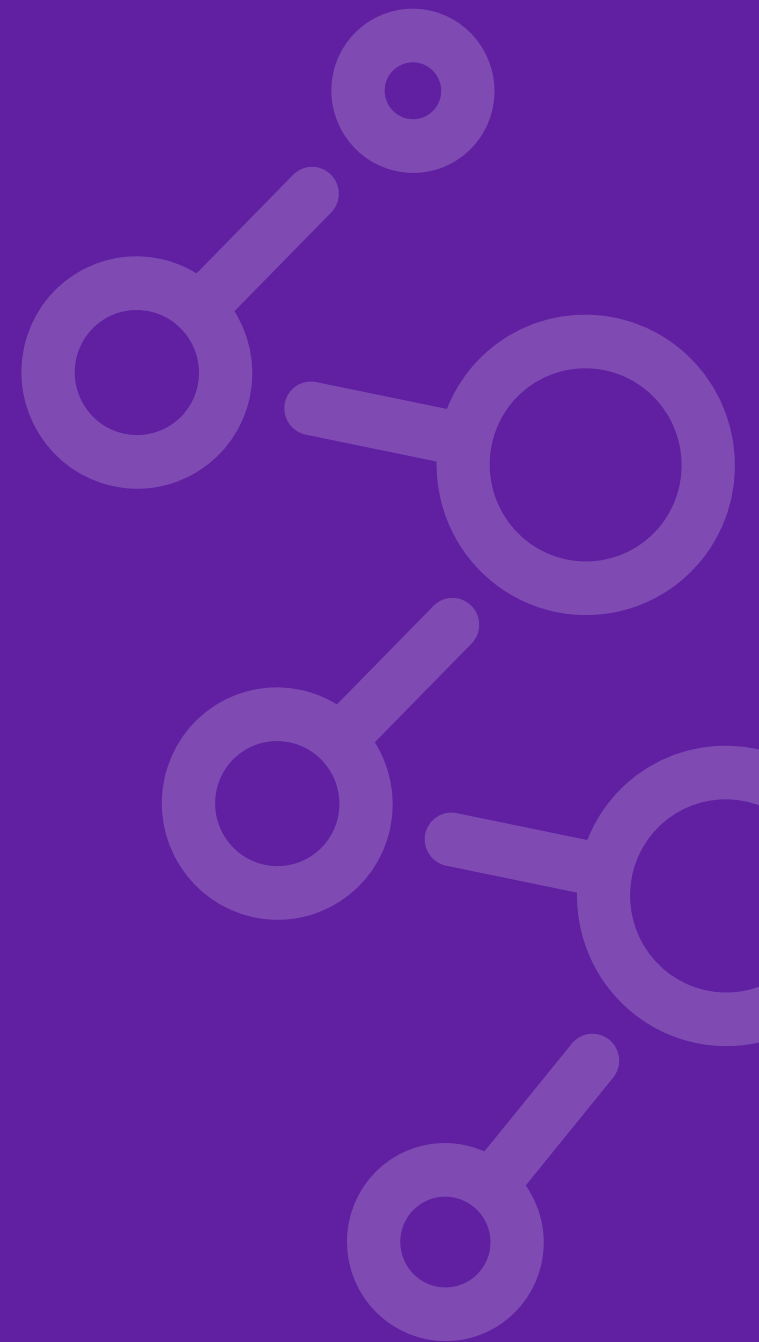
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ

Дорогой друг!

В ваших руках, на первый взгляд, необычный, но уже постепенно становящийся традиционным сборник задач. В нём собраны задачи, составленные учениками, участниками VIII и IX Химических образовательных программ, проведенных в ОЦ «Сириус» в апреле и августе 2021 года. В них приняли участие более 350 школьников из числа победителей и призеров регионального и заключительного этапа Всероссийской олимпиады школьников по химии.

Мы надеемся на то, что публикация такого сборника не только даст интересный материал для интеллектуальных тренировок всем ребятам, интересующимся химией, но и послужит поводом для многих также испытать себя в составлении задач. Ведь задача – это результат синтеза творческой, оригинальной идеи и кропотливого труда по вычитке текста, проверке и обоснованию данных и результатов задачи. Пробуйте, тренируйтесь, делитесь вашими пробами пера друг с другом, оттачивайте ваше мастерство!

Надеемся, решение задач этого сборника будет для вас увлекательным путешествием!



Оглавление

ЗАДАЧИ.....	9	РЕШЕНИЯ.....	49
Химический зоопарк.....	9	Химический зоопарк.....	49
Химические растения.....	9	Химические растения.....	49
Загадочная краска.....	10	Загадочная краска.....	49
Правильная геометрия.....	11	Правильная геометрия.....	49
Немного об эудесмоле.....	12	Немного об эудесмоле.....	50
Интересная находка.....	12	Интересная находка.....	51
Девятое небо.....	13	Девятое небо.....	51
Такие разные соседи.....	14	Такие разные соседи.....	51
Как ни назови.....	16	Как ни назови.....	52
Запах приближающегося.....	16	O'ów.....	52
O'ów.....	17	Запах приближающегося.....	53
Аффинаж.....	18	Аффинаж.....	54
Ломая стереотипы.....	19	Ломая стереотипы.....	54
Платон бы одобрил.....	20	Платон бы одобрил.....	55
Благородное ²	20	Благородное ²	55
Получение Анальгетиков.....	21	Получение Анальгетиков.....	56
Сила в знании.....	23	Сила в знании.....	57
Ящики и коробки.....	25	Ящики и коробки.....	59
Эксперименты юного химика.....	28	Эксперименты юного химика.....	61
Задача по физхимии.....	31	Задача по физхимии.....	62
Кто, если не ты?.....	34	Кто, если не ты?.....	63
На поле танки грохотали.....	35	На поле танки грохотали.....	64
Низвергнутый богами.....	35	Низвергнутый богами.....	65
Статистический подход к химическому равновесию.....	37	Статистический подход к химическому равновесию.....	65
Химическая динамика.....	38	Химическая динамика.....	67
Кое-что о яблоках и не только о них.....	40	Кое-что о яблоках и не только о них.....	68
«Один из семи».....	41	«Один из семи».....	68
Формально безопасный.....	42	Формально безопасный.....	69
Крах витализма.....	43	«Гжельский гном».....	70
«Гжельский гном».....	44	Немного интересной неорганической химии.....	71
Немного интересной неорганической химии.....	45		



ЗАДАЧИ

Химический зоопарк

Простое вещество X_1 , образованное элементом X , внешне мало похоже на металл – это серо-черное кристаллическое вещество. Его используют для синтеза полупроводниковых материалов, добавляют в некоторые сплавы для изменения их окраски. При добавлении к X_1 горячей концентрированной азотной кислоты образуется трехосновная кислота X_2 (*реакция 1*), при дегидратации которой образуется вещество X_3 , содержащее 65.22 % X по массе (*реакция 2*).

Простое вещество X_1 получают восстановлением углеродом вещества X_4 (*реакция 3*). Также X_1 может быть получено при разложении токсичного бесцветного газа X_5 (*реакция 4*). Одним из возможных способов получения газа X_5 является взаимодействие вещества X_4 с цинком и серной кислотой (*реакция 5*). Выделяющийся газ обладает неприятным запахом из-за примесей X_7 , содержащего одну связь $X-X$. При взаимодействии газа X_5 с кислородом, образуется вещество X_4 (*реакция 6*). Вещество X_6 ($\omega(X) = 59.53\%$), ангидридом которого является X_4 , можно получить взаимодействием X_5 с нитратом серебра в водном растворе (*реакция 7*). X_4 получают при прокаливании золотисто-желтых кристаллов вещества X_8 , встречающихся в природе в виде минерала, в кислороде при 500°C (*реакция 8*). А при сплавлении стехиометрических количеств вещества X_4 с хлоридом элемента X получается коричневая вязкая масса вещества X_9 , в котором массовая доля хлора равна 28.06 % (*реакция 9*).

1. Определите элемент X и напишите вещества X_1 - X_9 . Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения реакций 1-9.
3. Назовите три аллотропные модификации простого вещества X_1 .

Химические растения

Первое упоминание о "минеральной растительности" было сделано в 1684 году немецким химиком Глаубером, который получил "железное дерево". Впоследствии «химические растения» получали многие исследователи,

которых привлекало их сходство по форме с живыми организмами.

Вот и Чебурашка с крокодилем Геней, однажды собравшись вечером вместе, решили провести такой химический опыт. В качестве раствора они взяли бесцветный вязкий раствор вещества **А** с $\omega(\text{O}) = 39.3\%$. В качестве затравки, Гена взял вещество **Б** ($\omega\%(\text{O}) = 57.6\%$), провёл **реакцию 1** и через 10 минут получил красивый побег голубого цвета. Чебурашка же взял соединение **В** ($\omega\%(\text{O}) = 35.5\%$), у него тоже через определённое время получилось «химическое растение» (**реакция 2**), но красно-коричневого цвета.



1. Определите зашифрованные вещества **А**, **Б** и **В** учитывая тот факт, что соли **Б** и **В** – кристаллогидраты.
2. Приведите тривиальные названия соединений **А** и **Б**.
3. Напишите уравнения описанных реакций.

Загадочная краска

В Государственный музей Амстердама привезли картину Рембрандта «Ночной дозор», однако работники музея вскоре заметили, что картина сильно потемнела. Для выяснения причин изменения цвета картины реставратору был отправлен тонкий срез с картины. Для химического анализа живописного слоя краски реставратор прокалил образец, содержащий вещество **А**, в потоке воздуха, при этом осталось твердое вещество **Б** (массовая доля одного из элементов равна 92.83 %) и образовался газ **В**. При дальнейшем нагревании твердого остатка **Б** образуется вещество **Г**, которое используется в изготовлении красок и в стекловарении. Затем он прилил к веществу **Г** горячий раствор **У**, наблюдалось выделение фиолетовых паров простого вещества **Х** и образование очень слабо окрашенного раствора, из которого при охлаждении выпадают кристаллы **Д** желтого цвета.

1. Определите вещества **А-Д** и **Х, У**, приведите соответствующие реакции.

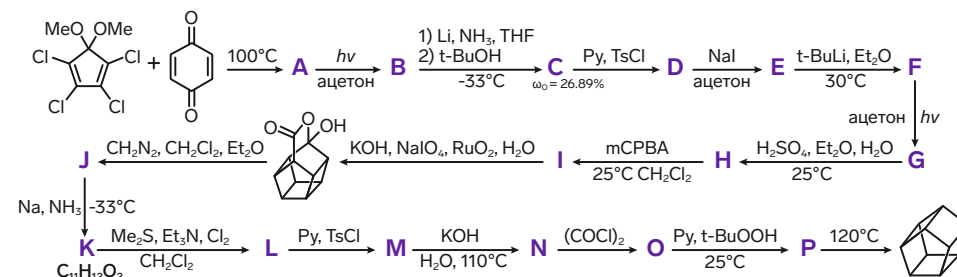
2. Почему картина потемнела? Какие краски использовал Рембрандт?
3. Каким способом можно вернуть картине изначальный цвет?



Правильная геометрия

В 1981 году профессором Чикагского университета Филипом Итоном было синтезировано интересное высокосимметричное соединение – пентапризман. Ниже представлен синтез этого соединения.

Расшифруйте соединения **А – Р**.



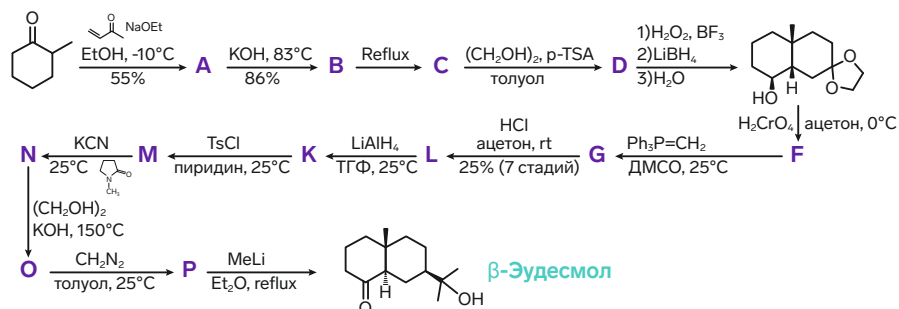
Немного об эудесмоле...

β -Эудесмол (β -eudesmol) и его производные содержатся в траве витеверии. Из-за приятного запаха из трав делают коврики и занавески, которые вешают в храмах и жилых помещениях. Также эудесмол проявляет противоопухолевую активность, является антидотом при отравлении организма фосфорорганическими соединениями и проявляет противовоспалительное действие.

Ниже приведен синтез этого вещества.

Вопросы:

1. Приведите формулы веществ **A-P** (стереохимией можете пренебречь).
2. Сколько оптических изомеров имеет β -эудесмол?
3. Напишите механизм реакции превращения вещества **O** в вещество **P**.
4. Назовите по R,S-номенклатуре все хиральные центры в молекуле β -эудесмола.



Интересная находка

Юный химик Даня нашел в школьной лаборатории банку с неподписанным раствором и решил узнать, что за вещество в ней находится.

Мальчик отлил раствор в стакан и поместил в него медную проволоку (**реакция 1**). Пока реакция протекала, он решил провести еще несколько экспериментов. Он снова отлил немного раствора в пробирку и добавил туда водный раствор аммиака. В пробирке начали образовываться коричнево-черные хлопья (**реакция 2**). Мальчик засмотрелся на осадок и доба-

вил слишком много аммиака, и хлопья пропали (**реакция 3**).

Теперь Даня добавил несколько капель раствора этой соли к раствору хромата калия и увидел образование красивого красного осадка (**реакция 4**). Тут он вспомнил про стакан с проволокой. В нем раствор постепенно становился голубым, а на проволоке появился тонкий слой другого металла.

Мальчик побежал к учителю химии и рассказал ей про свои опыты и догадки о составе раствора. Она сказала, что он прав, раствор соли и металл Даня определил верно. Она также сказала, что это соль неорганической кислородосодержащей кислоты, одна из немногих растворимых солей этого металла. Также Даня узнал от нее о том, что при электролизе этого раствора можно получить помимо бесцветного газа также оксосоль, содержащую тот же анион, что и исходный раствор (**реакция 5**). Массовая доля металла в этой оксосоли составляет 79.9%. При слабом нагревании она разлагается в растворе на исходную соль из склянки, бесцветный газ и бинарное вещество с содержанием металла 87.1% (**реакция 6**).

1. Какое вещество было в банке в лаборатории?
2. Напишите все реакции, описанные в задаче.
3. В древности многие металлы люди считали какими-то символами. Золото-Солнце, железо-Марс, олово-Юпитер. С чем люди ассоциировали металл из задачи?

Девятое небо

Вещество **X** представляет собой чёрные кристаллы, растворимые в некоторых органических веществах, таких как о-дихлорбензол, 1-метилнафталин, толуол. Его можно получить действием лазерного импульса на вещество **X₀** в инертной атмосфере, или при пропускании гелия через электрическую дугу между электродами из **X₀** (правда, с низким выходом).

X может образовывать соединения типа «гость-хозяин», в которых моле-

кулы «гостя» располагаются внутри молекулы **X**. Первым из таких веществ было **X₁**, которое принято записывать как **Y@X**, где **Y** – металл. **X₁** был получен испарением при температуре 1200°C в атмосфере аргона смеси **X₀** и оксида **Y₂O₃** ($\omega\%(Y)=85.28\%$).

1. Определите вещества **X**, **X₀**, **X₁** и металл **Y**. Каково происхождение названия **X**?

Если подействовать на вещество **X** газообразным фтором, то можно получить большое количество разнообразных продуктов, среди которых одним из основных является **X₂**. Вещество **X₂** имеет более 20 миллионов теоретических изомеров, но, что удивительно, можно получить индивидуальный изомер. Для этого смесь **X₂** с NaF выдерживают в атмосфере фтора при 275°C несколько дней. Массовая доля фтора в **X₂** = 55.86%.

Относительно недавно (в июне 2019) астрономы при помощи космического телескопа «Хаббл» смогли окончательно доказать существование в межзвездной среде катиона **X⁺**. При этом анионы **Xⁿ⁻** были известны уже давно. Так, если обработать плёнку **X** парами калия, то можно получить соединение **K_nX** (вещество **X₃**), если же подействовать парами рубидия – то **Rb_nX** (**X₄**). Структуры этих веществ представляют собой гранцентрированные кубические упаковки, в которых атомы калия и рубидия занимают октаэдрические и тетраэдрические полости между молекулами **X**. Соединения **X₃** и **X₄** интересны тем, что при низких температурах они являются сверхпроводниками. Для **X₃** температура перехода в сверхпроводящее состояние – 19.3 К, для **X₄** – 28 К. Разность массовых долей рубидия в **X₄** и калия в **X₃** равна 12.24%.

2. Определите вещества **X₂**, **X₃** и **X₄**.

Такие разные соседи

Сплав 1 растворили в разбавленной азотной кислоте (**реакции 1 и 2**), при этом раствор окрасился, а также выделился газ, который быстро приобрёл бурый цвет (**реакция 3**). В раствор добавили избыток концентрированного раствора щелочи (**реакции 4 и 5**) и при этом сначала выпал осадок

(вещества **A** и **B**), часть которого при дальнейшем добавлении щелочи растворилась (**реакция 6**) с образованием ярко-синего раствора, оставшийся осадок отфильтровали, и он оказался ярко-зеленого цвета (вещество **B**). При прокаливании вещества **B** остался светло-зелёный порошок, оксид элемента **Y** (**реакция 7**, вещество **C**). Известно, что один из элементов **сплава 1** не образует чисто карбонильного комплекса, а карбонил второго представляет собой при н.у. прозрачную жидкость (вещество **D**). Про **сплав 2** известно, что в него входят элементы из **сплава 1** (элементы **X** и **Y**) и элемент **Z**. **Z** известен тем, что его амальгама в соляной кислоте используется в органическом синтезе для полного восстановления карбонильных соединений (**реакция 8**).

В **сплав 3** помимо элементов **X**, **Y** и **Z** входит металл **S**. Сплав растворили в разбавленной азотной кислоте (**реакции 1, 2, 9 и 10**). Затем добавили концентрированный раствор аммиака (**реакции 11-14**) при этом выпал осадок (вещество **E**), который после фильтрации и промывания оказался белым. К этому осадку добавили раствор соляной кислоты (стехиометрическое количество соответствует 124.1 г 5% раствора), при этом осадок растворился (**реакция 15**) и образовалось вещество **F**. При электролизе на инертных электродах, масса катода увеличилась на 9.697 г (**реакция 16**, выход реакции 96%).

Металл **U** так же, как и металл **M**, способен образовывать наночастицы. Наночастицы **U** известны людям как краситель, использовавшийся для придания стёклам красного цвета. Наночастицы **M** применяются в фармацевтике.

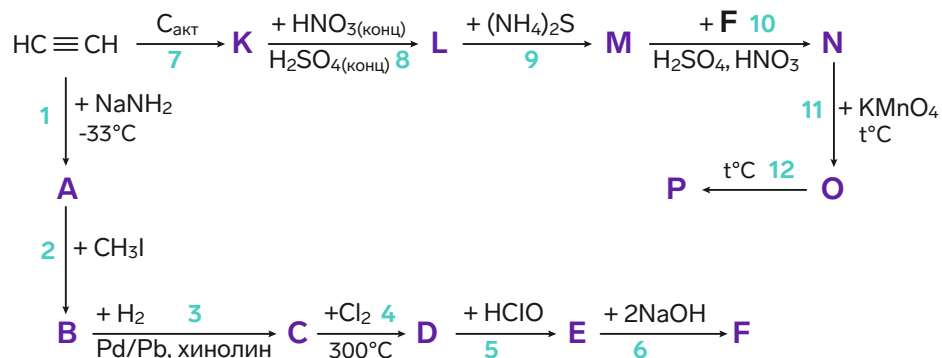
Среди металлов, упомянутых в задаче, трое являются подряд идущими внутри периода, а трое – находятся в одной подгруппе периодической системы Менделеева.

1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z**, **S**, **U** и **M** и вещества **A-F**.
2. Напишите уравнения **реакций 1-16**.
3. Может ли при электролизе вещества **F** на катоде образовываться что-то кроме металла?
4. Назовите **сплавы 1, 2 и 3**.

Как ни назови

Отцу Евгения поставили диагноз гиперлипидемия. Гиперлипидемией называют состояние организма, при котором наблюдается избыточное содержание определенных жиров в крови. Помимо статинов ему назначили приём витамина РР. Евгений решил синтезировать его сам и попросил учителя помочь. Тот решил проверить знания своего ученика по органической химии и вместо готового синтеза написал на листе цепочку превращений, начинающуюся с ацетилена.

1. Расшифруйте приведённую схему: нарисуйте структурные формулы **A-F** и **K-P**. Учтите, что при переходе из **O** в **P** происходит реакция декарбоксилирования.
2. Приведите тривиальные названия веществ **F, M, N**, а также иные возможные названия витамина РР.
3. Больному назначили принимать 0.3 г витамина РР в день. Таблетки выпускают по 50 мг действующего вещества. В упаковке 50 таблеток. Сколько необходимо купить упаковок лекарства, если курс составляет 40 дней?

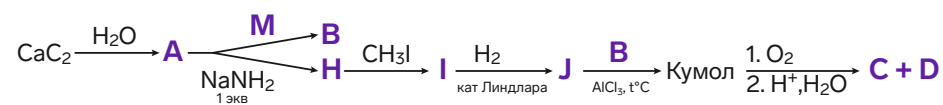


Запах приближающегося ...

*«Рождество стучится в двери,
терпким запахом манит...»*

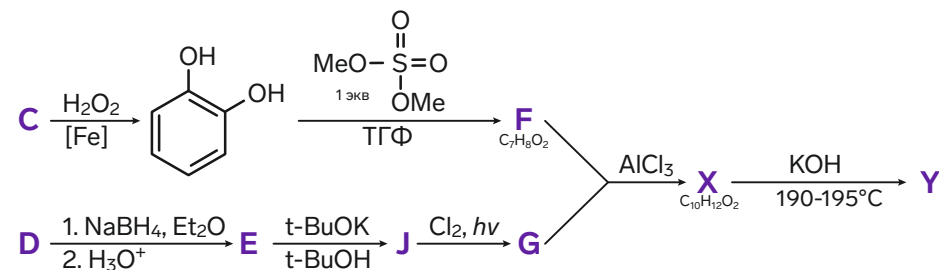
Запах имбирного печенья, глинтвейна – один из самых запоминающихся запахов в разгар Нового Года. За этот аромат отвечает эвгенол, веще-

ство, которое известно с давних времен и содержится в летучих испарениях, испускаемых имбирем. В чистом виде эвгенол имеет запах гвоздики. На схеме представлен синтез данного вещества (**X**):



Известно, что **M** – мощный адсорбент, который активно используется человеком для восстановления внутреннего дискомфорта желудочно-кишечного тракта, **D** – распространенный растворитель.

Вещество **F** – гваякол, искусственный ароматизатор пищевых продуктов



с ароматом «бекона»; **Y** – изомер положения двойной связи **X**.

Пирокатехин может также взаимодействовать с двумя эквивалентами диметилсульфата, в результате образуется соединение **F'**, тривиальное название которого – вератрол, активно использующегося при синтезе папаверина – лекарственного средства для снятия спазма.

1. Определите вещества **A – J, M, X, Y, F'**.

Паста, содержащая эвгенол в смеси с оксидом металла **Z**, используется стоматологами для протезирования и обработки зубов.

2. Определите оксид какого металла содержится в смеси с эвгенолом, если в оксиде $w\%(\text{Z})=80.25\%$.

Ołow

Не все то золото, что блестит

Смысл эксперимента «название» в зависимости растворимости соли **X** от температуры. Вещество **X** получают смешением растворов солей **Y** и **Z**.

Соль **Z** реагирует с простым веществом **A**, на примере которого можно наглядно и эффектно показать возгонку, с образованием красно-коричневого раствора соли **B**.

Соль **Y** получают растворением минерала массикота в азотной кислоте. Этот же минерал реагирует с бромной водой с образованием черного порошка **B**. Также **Y** реагирует с раствором кальцинированной соды с образованием пигмента **Г**.

B – сильный окислитель, он самовоспламеняется в сернистом газе, образуя белое вещество **Д**. В кислой среде **B** может даже окислить воду. Однако в щелочной среде **B** растворяется, образуя **Е**.

Массикот бурно реагирует с главным компонентом смеси-термита при нагревании, выделяя вещество **Ж**. При сплавлении **Ж** с металлом-компонентом хлорофилла можно получить вещество **З**, которое может считаться интерметаллидом с массовой долей **Ж** 81%. **З** реагирует с разбавленной HCl и с очень небольшим выходом выделяется тяжелый ядовитый газ **И**.

При взаимодействии сплава натрия с химическим элементом, который встречался почти во всех загаданных соединениях, с криптаном в этилендиамина можно получить комплексное соединение **М**. В нем элемент образует двухзарядный анион в форме тригональной бипирамиды.

1. Определите загаданные вещества, запишите уравнения реакций.
2. Какой состав у минерала массикота? Какое у него второе название?
3. Как называется пигмент **Г**? Какие еще пигменты этого элемента вы знаете?
4. Как называется эксперимент получения **X**?

Аффинаж

*Есть люди, что одним щелчком по весам
обращают недовешенное железо в полновесное золото.*

Балтасар Грасиан-и-Моралес

Маленький Карл гулял с родителями по Уральским горам и обнаружил странный камень, который оказался сплавом двух металлов (**X** и **Y**). Он подобрал его и решил исследовать вместе с Папой в семейной лаборатории. Малыш и Папа решили попробовать растворить его в царской водке, на-

сыщенной хлором, при этом они долго кипятили раствор. Часть сплава растворилась с выделением бурого газа **B** и комплекса **A** с массовой долей хлора 66.75%, содержащего **Y**, а другая осталась в виде осадка **X**, который подвергли сплавлению с нитратом натрия и щелочью (теоретическое стехиометрическое соотношение реагентов: $5X : 6\text{NaNO}_3 : 4\text{NaOH}$). При этом выделился газ **Г** без цвета, вкуса и запаха и образовалось соединение **B**. Результат сплавления подвергли окислению хлором в слабокислой среде, получив желто-оранжевый оксид **Е** с массовой долей кислорода 38.77%. Потом оксид восстановили водородом до чистого металла **X**. Также **B** можно получить взаимодействием **Е** с щелочью, реакция идет с выделением газа. При подкислении **B** неустойчиво и диспропорционирует, переходя в **Д**. Качественный состав **B** и **Д** одинаковый.

При взаимодействии **A** с аммиаком можно получить желтое комплексное соединение **З** с массовой долей хлора 36.12%. С нитритом калия **A** дает оранжево-желтый комплекс **Ж**, донорными атомами в котором являются только атомы азота.

1. Расшифруйте и назовите все соединения, если известно, что во всех упомянутых комплексах **Y** имеет КЧ = 6.
2. Напишите все описанные реакции.

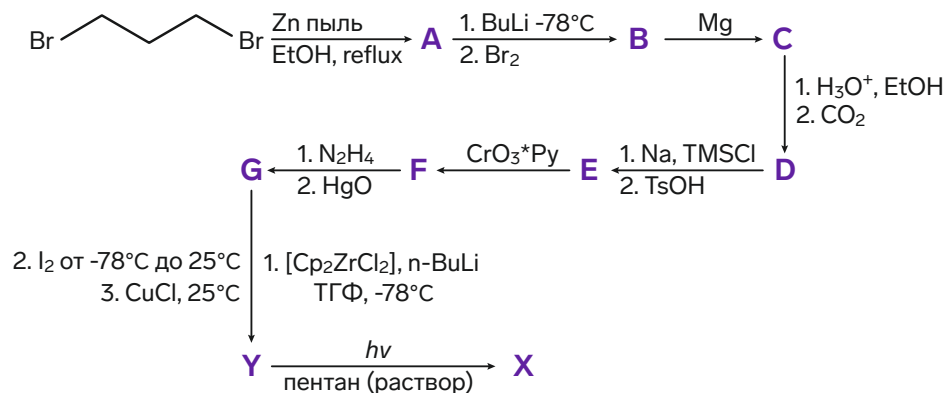
Ломая стереотипы

При растворении металла **X** в разбавленной азотной кислоте образуется вещество **A** (реакция 1). Если нагревать водный раствор **A** до 90°C , в осадок выпадет моногидрат **B** (реакция 2), массовая доля кислорода в котором равняется 26.23%. При термическом разложении **B** образуется оксид **C**, а также выделяется бурый газ (реакция 3). Если растворять оксид **C** в плавиковой кислоте, образуется соль **D** (реакция 4), причем катион в ней такой же, как и в **B**.

Если обрабатывать чистый **X** желто-зеленым газом **Е** при 200°C , образуется очень гигроскопичное бледно-желтое вещество **F** (реакция 5), при обработке которого щелочью выпадает белый осадок **G** (реакция 6). Действуя на этот осадок пероксодисульфатом калия в щелочной среде, можно получить очень сильный окислитель **H** (реакция 7), который способен в кислой среде окислить $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$ до KMnO_4 (реакция 8).

1. Определите неизвестные вещества (**X**, **A–H**)
2. Напишите уравнения всех описанных реакций.

Платон бы одобрил



1. Расшифруйте соединения **A–G**, **X**, **Y**. Учтите, что соединение **G** не содержит двойных связей, изомерно этилбензолу и имеет плоскость симметрии, реакция **D** → **E** протекает по SET-механизму (single electron transfer). Также известно, что вещества **X** и **Y** – изомеры, причем в структурной формуле соединения **Y** есть 11 циклов, а в спектре ЯМР ¹H соединения **X** наблюдается только один сигнал.
2. Предположите смысл названия задачи.

Благородное²

Продукт реакции **X** с хлором зависит от температуры: при 350°C основной продукт – это **A**, а при 200°C – **B**. При подщелачивании раствора вещества **A** выпадает фиолетовый осадок **C**. Восстановлением **B** монооксидом углерода получается **T**, в котором **X** проявляет смешанную валентность (атомы **X** в разных валентностях 1 к 1), в молекуле этого вещества 4 мостиковые связи, которые связывают атомы металла в разных степенях окисления. Если на **X** подействовать дифторидом криптона, то можно получить **D**, в котором анион имеет октаэдрическое строение, массовая доля самого

тяжёлого элемента в этом соединении – 47.58%. Нагревание **D** приводит к фториду **G** красно-коричневого цвета. Другое интересное соединение **E** может быть получено в реакции восстановления фторида **F**, похожего по строению на хлорид **B**, в присутствии HSbF₆ в атмосфере ксенона. Это соединение было получено в 2000 году Зеппельтоном и Зайделем (массовая доля фтора – 25.71%, массовая доля **X** – 12.12%).

Нагревание смеси двух газов в мольном соотношении 1:3 с плотностью по водороду 11.125 над порошком **X** приводит к комплексу **H** (массовая доля **X** – 57.43%), нагревание которого до 370°C при 8 атм ведёт к его разложению и образованию **G**. Интересно, что если при 0°C в среде жидкого HF проводить реакцию между **G** и дифторидом ксенона (реагируют в соотношении 1 : 2), то получится **I**, нагревание которого выше 60°C даст **F** и газовую смесь с D_{H₂} = 94.

1. Определите все загаданные вещества, напишите их истинные формулы.
2. Напишите все описанные в тексте реакции.
3. Нарисуйте структурную формулу молекулы **T**.

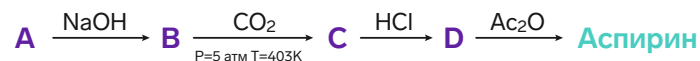
Получение Анальгетиков

До появления современных анальгетиков использовались различные способы снятия болевых ощущений: например, при проведении операции их утоляли алкоголем, скополамином, опиумом, индийской коноплей. В крайних случаях использовали и действия, противоречащие медицине: употребление грубой силы, например, удар по голове, приводящий к потере сознания, или частичные удушения для того же эффекта.

В народной медицине для снятия жара и боли использовали кору ивы. Как позже было установлено, в коре ивы содержится гликозид салицин, который при гидролизе образует салигенин (салициловый спирт) и D-глюкозу.

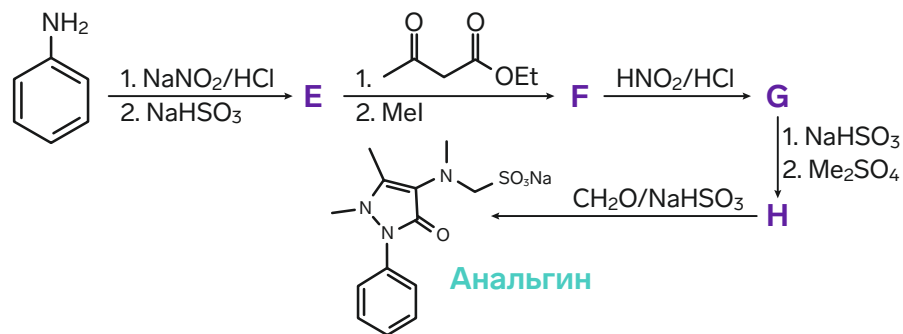
1. Напишите реакцию гидролиза салицина, учтите, что в нем содержится именно α-глюкоза.

В 1899 году созданное на базе ацетилсалициловой кислоты лекарство под названием Aspirin было зарегистрировано Императорским патентным ведомством в Берлине как товарный знак фирмы Bayer и внесено в соответствующий реестр.



2. Определите структурные формулы **A-D** и структуру **Аспирина**. Учтите, что зачастую вещество **A** используют при производстве гуаши.

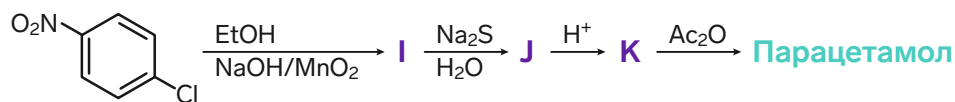
Анальгин — лекарственное средство, анальгетик и антипиретик из группы пиразолов в ампиросульфонатном семействе лекарств. Он оказывает анальгезирующее, жаропонижающее и умеренное противовоспалительное действие. Во многих странах изъят из оборота в связи с риском развития агранулоцитоза. Синтезирован Людвигом Кнорром в 1920 году для компании Hoechst. Впервые анальгин был использован в Германии в 1922 году под брендом «Новальгин».



3. Определите структурные формулы **E-H** и структуру **Анальгина**.

Парацетамол — один из главных представителей анальгетиков, оказывающий жаропонижающее действие. Ацетаниlid был первым производным анилина, у которого случайно обнаружили болеутоляющие и жаропонижающие свойства. Он был быстро внедрён в медицинскую практику под названием Antifebrin в 1886 году. Но его токсические эффекты, самым опасным из которых был цианоз вследствие метгемоглобинемии, привели к поиску менее токсичных производных анилина. Harmon Northrop Morse синтезировал парацетамол в Университете Джона Хопкинса.

4. Определите структурные формулы **I-K** и структуру Парацетамола. Учтите, что в парацетамоле 5 типов атомов водорода.



Сила в знании

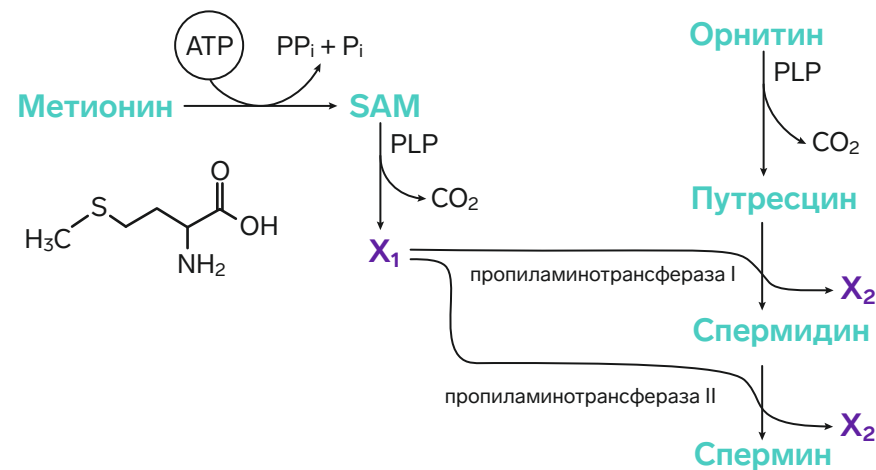
«Когда нет причин для грусти, время проходит незаметно. Но когда на твоих глазах только что умирающий больной, можно даже сказать, обреченный на смерть, благодаря открывшимся возможностям к излечению пошел на поправку и его самочувствие явно улучшилось, тебя начинает переполнять такая радость, ты испытываешь такой подъем настроения, что это вряд ли можно выразить словами!»

Гертруда Элайон,

Нобелевский лауреат по физиологии и медицине

Полиамины и ключевой фермент их синтеза — орнитиндекарбоксилаза присутствуют во всех тканях живых организмов и являются универсальными полифункциональными молекулами. Полиамины выполняют важные физиологические функции в организме, участвуя в регуляции клеточного роста, пролиферации, дифференциации и регуляции генной экспрессии. Убедительные доказательства влияния полиаминов на транскрипцию и трансляцию получены в исследованиях на животных мутантах с дефицитом обмена полиаминов. У таких животных замедлены процессы роста и развития, а добавление полиаминов нормализует их.

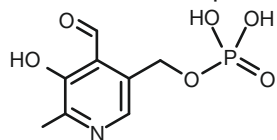
Орнитин - заменимая аминокислота, не входящая в состав белков, но играющая важную роль в катаболизме и в анаболизме. Массовая доля азота в орнитине 21.21%. Спектр ^{13}C ЯМР содержит 5 пиков. Известно, что ор-



нитин принадлежит к тому же гомологическому ряду, что и каноническая аминокислота **A** (отличаются на одну $-\text{CH}_2-$ группу). Как описано выше, биосинтез полиаминов зависит от орнитина. Выше дана схема сборки спермина и спермидина, от которых зависит транскрипция и трансляция, так как они участвуют в упаковке нуклеиновых кислот.

1. Нарисуйте структурные формулы **SAM**, **X₁**, **X₂**, спермидина, спермина и орнитина. Дополнительно известно, что **SAM** в живой клетке обычно играет роль метилирующего агента. Укажите **A**.

2. На схеме вы видели PLP - пиридоксальфосфат (витамин B6), являющийся коферментом многих трансминаз и декарбоксилаз. Основываясь на центральной роли PLP в декарбоксилировании, нарисуйте основные стадии и интермедиаты реакции превращения орнитина в путресцин.

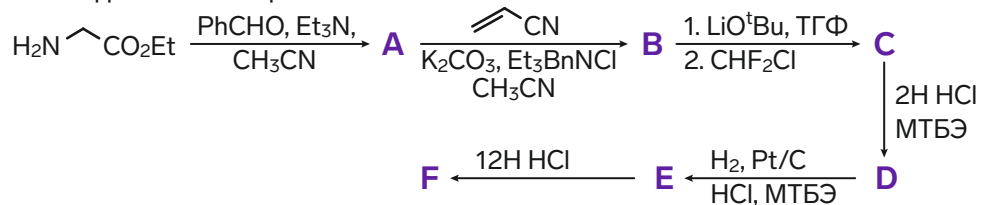


Пиридоксальфосфат

Африканская сонная болезнь, или африканский трипаносомоз, вызывается простейшими *Trypanosoma*. Еще недавно эта смертельная болезнь считалась неизлечимой, поскольку этот паразит имеет надежный механизм защиты от иммунной системы хозяина.

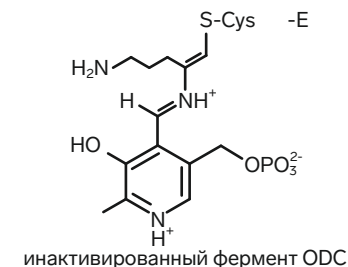
Однако у этого паразита все же есть уязвимая точка - путь биосинтеза полиаминов, которые им строго необходимы для упаковки ДНК. В клетках человека орнитиндекарбоксилаза постоянно синтезируется и разрушается, но у *Trypanosoma* этот фермент весьма стабилен и обновляется медленно. Это обстоятельство сподвигло фармацевтов на разработку суицидного ингибитора орнитин-декарбоксилазы, полностью инактивирующего фермент.

Ниже дан синтез вещества **F**, показавшего высокую эффективность в борьбе с африканским трипаносомозом:



3. Приведите структуры всех зашифрованных в цепи веществ.
4. Нарисуйте механизм инактивации орнитиндекарбоксилазы с помощью **F**. При описании руководствуйтесь решением пункта 2, а также тем,

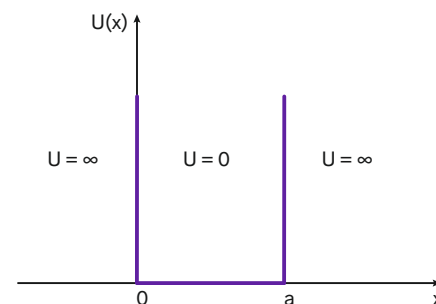
что непосредственная инактивация фермента происходит при участии боковой цепи цистеина. Схематично инактивированный фермент выглядит следующим образом:



Ящики и коробки

Часть А

Для описания поведения электронов в атомах и молекулах используется уравнение Шредингера. Однако, большинство химических систем слишком сложны, что делает общее решение уравнения невозможным. Поэтому химики используют различные приближения, чтобы предсказывать свойства молекул.



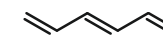
Самое простое и самое грубое приближение – модель частицы в ящике. В нем принимается, что электроны молекулы свободно движутся в ней, не взаимодействуя друг с другом. Таким образом, потенциальная энергия электрона внутри молекулы принимается равной нулю, а снаружи – бесконечности.

1. Запишите уравнение Шредингера для частицы в одномерном ящике. При решении уравнения Шредингера для частицы в одномерном ящике оказывается, что энергия частицы может принимать строго определенные значения:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \text{ где } n - \text{натуральное число}$$

2. Схематически изобразите первые 6 уровней энергии для одномерного ящика.

Модель одномерного ящика подходит для описания сопряженных систем π -электронов. Так, 1,3,5-гексатриен можно рассматривать в рамках данной модели.



3. Распределите электроны гексатриена по уровням энергии одномерного ящика.

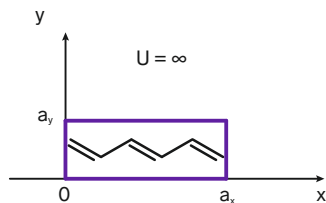
Известно, что гексатриен поглощает излучение с максимальной длиной волны, равной 256 нм.

4. Обозначьте стрелкой электронный переход в молекуле гексатриена, соответствующий максимальной длине волны излучения.

5. Рассчитайте изменение энергии при переходе (в Дж) и энергии уровней, между которыми происходит данный электронный переход.

6. Рассчитайте параметр a ящика для гексатриена и среднюю длину С-С – связи в нем.

Поскольку гексатриен не является линейной молекулой, более точным приближением для его описания будет модель частицы в двумерном ящике. Энергия частицы в двумерном ящике равна сумме энергий движения в каждом из измерений:



$$E = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n^2}{a_x^2} + \frac{m^2}{a_y^2} \right), \text{ где } n, m - \text{ натуральные числа.}$$

7. Оцените параметры ящика a_x и a_y , считая, что они совпадают с параметрами молекулы, если реальная длина одинарной связи в гексатриене – 0.154 нм, а двойной – 0.135 нм, а углы между соседними связями равны $2\pi/3$.

8. Схематично изобразите нижние 6 уровней энергии для двумерного ящика, подпишите числа m и n для каждого уровня и распределите по ним π – электроны гексатриена.

9. Найдите энергию и длину волны перехода электрона с высшего заполненного на низший свободный уровень, сравните ее с реальной поглощаемой длиной волны.

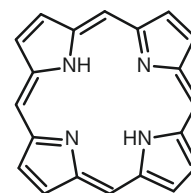
Часть В

Молекулу порфирина также можно рассматривать в рамках модели частицы в двумерном ящике.

10. Уровни с какими числами n и m соответствуют НСМО и ВЗМО молекулы порфирина?

Считайте параметры ящика для порфирина равными 0.85 нм.

11. Рассчитайте энергии ВЗМО и НСМО, а также длину волны перехода



между ними.

Циклические сопряженные системы π -электронов можно также рассматривать в рамках модели частицы на окружности. В пунктах 12 – 15 мы выведем выражения для волновой функции и уровней энергии частицы для данной модели. 12. Запишите уравнение Шредингера для частицы на кольце. Считайте

потенциальную энергию частицы на кольце равной нулю.

Для удобства вычисления можно перейти в полярные координаты. Поскольку радиус окружности постоянный, дифференциальное уравнение можно упростить.

13. Запишите итоговое дифференциальное уравнение для волновой функции частицы на окружности.

Если в предыдущих пунктах Вы сделали все правильно, у вас должно получиться уравнение вида

$$f''(\varphi) + af(\varphi) = 0$$

Решением такого уравнения является функция

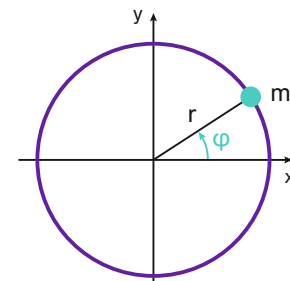
$$f(\varphi) = A \cos\left(\frac{\varphi}{\sqrt{a}}\right) + B \sin\left(\frac{\varphi}{\sqrt{a}}\right)$$

14. Пользуясь тем, что волновая функция непрерывна (не имеет разрывов), запишите выражение для уровней энергии частицы на окружности. Вероятность нахождения частицы в какой-либо точке равна квадрату модуля волновой функции в этой точке. В данном случае частица может находиться только в точках, лежащих на кольце.

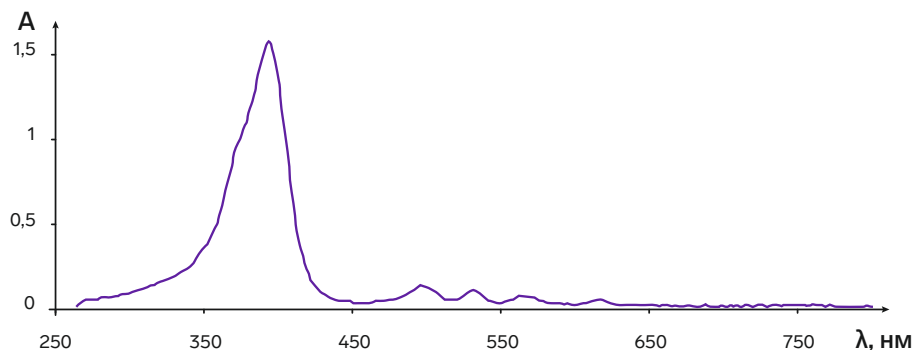
15. Запишите условие нормировки для волновой функции и найдите выражение $\psi(\varphi)$.

16. Схематически изобразите 11 нижних энергетических уровней для модели частицы на окружности и расположите на них π – электроны порфирина.

17. Найдите энергию и длину волны перехода электрона с ВЗМО на НСМО молекулы порфирина, если считать диаметр молекулы равным 0.8 нм.



18. Спектр порфирина приведен на картинке ниже. Сравните реальное значение длины волны поглощения с рассчитанными Вами в п.11 и п.17. Какое из приближений точнее описывает электроны молекулы порфирина?



Дополнительная информация

Уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Оператор импульса

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

Гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$$

Лапласиан в полярных координатах

$$\nabla^2 f(r,\varphi) = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos^2(nx) dx = \pi - \text{для целых } n$$

Эксперименты юного химика

В этой задаче считайте, что все процессы происходят при стандартных условиях, если не сказано иное.

Часть А

После занятий по электрохимии, юный химик захотел самостоятельно поэкспериментировать с электрохимическими ячейками. Для создания первой ячейки, он взял два химических стакана, насыпал в первый стакан 50 г медного купороса, а во второй – 50 г NaCl и довел объем раствора в обоих стаканах до 1 л дистиллированной водой. Затем он поместил кусочки медной и серебряной проволоки в первый и второй стакан соответственно и соединил растворы в стаканах солевым мостиком.

1. Напишите уравнения полуреакций, протекающих в ячейке на катоде и аноде, определите заряд электродов, укажите направление перемещения электронов и направление тока в процессе разрядки ячейки.

Затем юный химик измерил напряжение в цепи. Оно оказалось равным 0.098 В.

2. Найдите $K_{sp}(\text{AgCl})$, если

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.799 \text{ В, а}$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0.345 \text{ В.}$$

3. Рассчитайте константу равновесия для реакции, происходящей в данной ячейке, и концентрацию Cu^{2+} в растворе при полном протекании реакции.

4. Рассчитайте ЭДС ячейки при ее разрядке: а) на 50%; б) на 99,9% в) при полной разрядке, если масса серебряного электрода равна 100 г.

5. Схематически изобразите зависимость ЭДС ячейки от степени ее разрядки.

6. Найдите общий заряд, прошедший через ячейку при полной ее разрядке. Ответ приведите в Кл.

Поняв, что ЭДС такой ячейки небольшая, юный химик решил заменить раствор NaCl на AgNO_3 .

7. Раствор AgNO_3 с какой концентрацией должен взять химик, чтобы ЭДС ячейки была максимальной? Выберите правильный вариант, не производя расчетов.

а) 0.5 ммоль/л

б) 5 ммоль/л

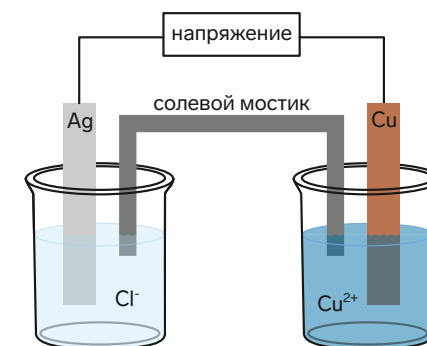
с) 0.1 моль/л

д) 1 моль/л

8. Рассчитайте ЭДС ячейки, если юный химик заменил раствор NaCl раствором, выбранным в пункте 7.

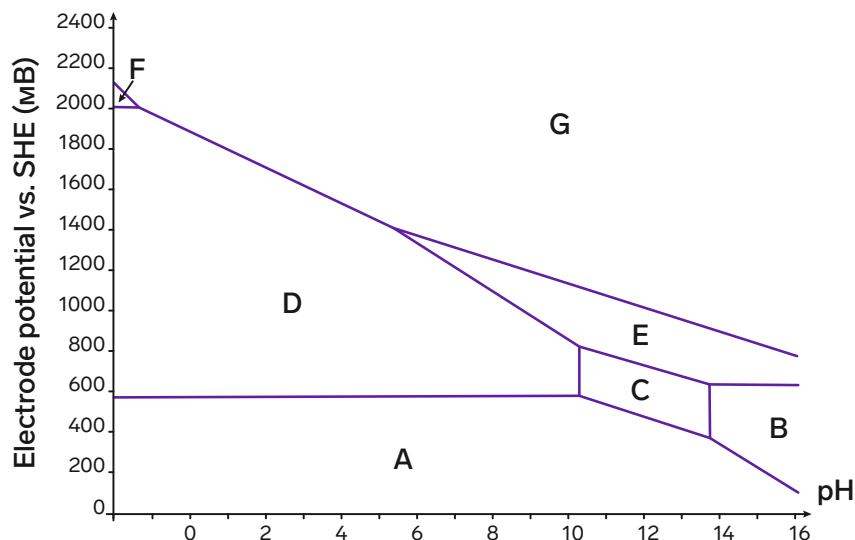
Часть В

В старом справочнике по электрохимии юный химик нашёл диаграмму Пурбе для системы серебро-вода (изображена ниже), однако все подписи к ней стерлись.



SHE – Standard Hydrogen Electrode

9. Помогите юному химику определить формы серебра, обозначенные буквами **A – G** на диаграмме. Учтите, что гидроксиды серебра неустойчивы и разлагаются на соответствующий оксид и воду.



Если Вы верно определили формы серебра на диаграмме Пурбе, то, наверное, заметили, что потенциал для полуреакции восстановления Ag^+ не совпадает со стандартным потенциалом для этой реакции. Это связано с тем, что диаграмма строилась для нестандартной активности форм серебра в растворе.

10. Определите активность форм серебра, для которой строилась данная диаграмма.

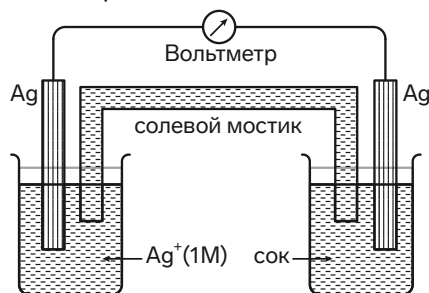
11. Оцените константу устойчивости комплекса $[Ag(OH)_2]^-$ и растворимость Ag_2O в воде.

Стандартный потенциал восстановления кислорода $E^\circ_{O_2/H_2O} = 1.229$ В.

12. Какие из форм серебра **A – G** при данной активности нестабильны в водной среде в диапазоне pH, представленном на диаграмме?

Часть С

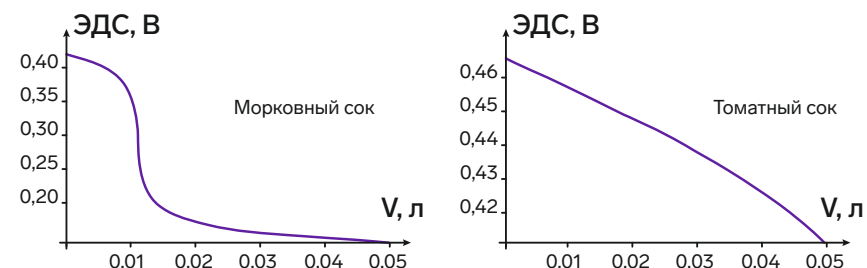
Однажды юному химику дали задание определить концентрацию хлорид-ионов в соках – морковном и томатном.



Недолго подумав, он решил использовать для этой цели потенциометрическое титрование. Для этого он собрал электрохимическую ячейку, изображенную ниже.

В правый стакан он поместил аликвотную часть сока (10.0 мл), разбавил его дистиллированной водой и добавлял из бюретки 0.01М раствор нитрата серебра, снимая зависимость ЭДС в цепи от добавленного объема $AgNO_3$.

При этом он получил следующие кривые титрования:



13. Объясните, почему кривая титрования для томатного сока не имеет перегиба.

14. Рассчитайте концентрации хлорид-ионов в соках.

15. Какой объем дистиллированной воды юный химик добавил к анализируемым растворам?

16. Определите ЭДС цепи в точке эквивалентности для томатного сока.

17. Предложите ещё один способ количественного определения хлорид-ионов в соках.

Дополнительная информация

Энергия Гиббса

Уравнение Нернста

Потенциал стандартного водородного электрода

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right)$$

$$E^\circ_{H^+/H_2} = 0 \text{ В}$$

Задача по физхимии

Часть А

Распределение Больцмана дает вероятность нахождения системы в конкретном состоянии в зависимости от энергии этого состояния и температуры системы. Согласно нему, вероятность p нахождения частицы в состоянии с энергией E при температуре T равна

$$p(E, T) = \frac{1}{Q} e^{-\frac{E}{kT}}$$

где k – постоянная Больцмана, Q – статистическая сумма.

Статистическая сумма – нормировочный множитель, при котором сумма вероятностей всех состояний равна 1.

1. Запишите выражение для статистической суммы системы с n уровней энергии с энергиями $E_1, E_2 \dots E_n$ и температурой T .

Некоторая молекула **I** может существовать в трех состояниях с энергиями $-400 \text{ см}^{-1}, 0 \text{ см}^{-1}, 400 \text{ см}^{-1}$.

2. Рассчитайте статистическую сумму для данной молекулы при $T = 298 \text{ К}$.

3. Найдите долю молекул **I**, находящихся в самом высоком по энергии состоянии при: а) 0 К б) 298 К в) 3000 К .

4. При какой температуре в нижнем по энергии состоянии будет находиться в 5 раз больше молекул **I**, чем в верхнем? При какой температуре вероятности нахождения молекулы **I** в нижнем и верхнем по энергии состояниях сравняются?

Помимо определения вероятности нахождения системы в конкретном состоянии, с помощью распределения Больцмана можно рассчитывать все основные термодинамические характеристики системы. Так, внутренняя энергия системы может быть посчитана как средняя энергия частицы, умноженная на количество частиц в системе.

5. Запишите выражение для внутренней энергии системы с n уровней энергии с энергиями $E_1, E_2 \dots E_n$ и температурой T .

6. Преобразуйте выражение для внутренней энергии, полученное в предыдущем пункте так, чтобы оно не содержало в себе сумму по состояниям системы (подсказка: попробуйте продифференцировать статистическую сумму по температуре).

Уравнение Гиббса – Гельмгольца связывает производную энергии Гиббса, деленной на температуру, по температуре с энтальпией.

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2}$$

7. Пользуясь уравнением Гиббса – Гельмгольца и считая, что PV не зависит от температуры, выразите энергию Гельмгольца системы через ее темпе-

ратуру и статистическую сумму.

Часть В

Некоторая молекула **T** может существовать в 4 конформациях с энергиями $-400 \text{ см}^{-1}, 0 \text{ см}^{-1}, 400 \text{ см}^{-1}, 400 \text{ см}^{-1}$. В результате химической реакции она может превращаться в молекулу **O**, для которой также возможны 4 конформации с энергиями $-300 \text{ см}^{-1}, 100 \text{ см}^{-1}, 100 \text{ см}^{-1}, 500 \text{ см}^{-1}$.

Энергии отсчитаны от одного и того же уровня.

8. Схематически изобразите уровни энергии для молекул **T** и **O**.

9. Рассчитайте статистические суммы для молекул **T** и **O** при 298 К .

10. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энергии Гельмгольца и энтропии системы в ходе превращения 1 моль **T** в **O** при 298 К .

11. Рассчитайте константу равновесия для реакции превращения **T** в **O** при 298 К , если давление и объем системы поддерживаются постоянными.

12. При какой температуре константа равновесия данной реакции станет равной единице?

Часть С

$$E_n = hv \left(n + \frac{1}{2} \right), \text{ где } n - \text{целое число, } n \geq 0$$

В гармоническом приближении энергия колебательных уровней молекулы может быть рассчитана по формуле:

13. Получите выражение для колебательной статистической суммы в гармоническом приближении при температуре T .

14. Запишите выражение для колебательного вклада в энергию Гельмгольца.

Молекула **A**₂ имеет частоту нулевых колебаний связи **A-A**, равную 1000 см^{-1} .

15. Рассчитайте колебательный вклад в энергию Гельмгольца 1 моля молекул **A**₂ при 298 К и сравните его с энергией нулевых колебаний.

16. При какой температуре колебательный вклад в энергию Гельмгольца будет отличаться от энергии нулевых колебаний на 10%?

17. Рассчитайте заселенность 1 колебательного уровня молекулы **A**₂ при 298 К и при температуре, полученной в предыдущем пункте.

Дополнительная информация

Энергия Гиббса

Энергия Гельмгольца

Энтальпия

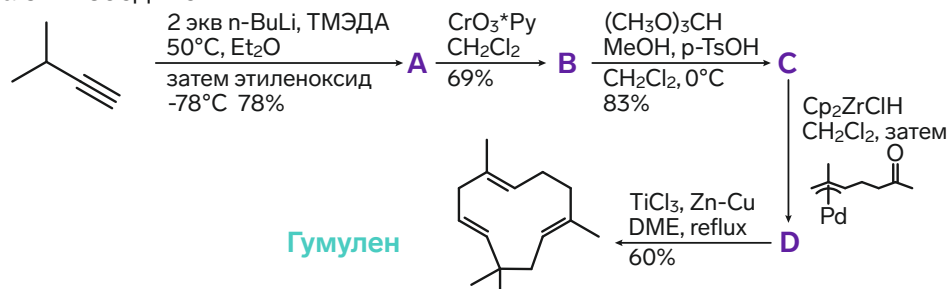
$$G = H - TS$$

$$F = U - TS$$

$$H = U + pV$$

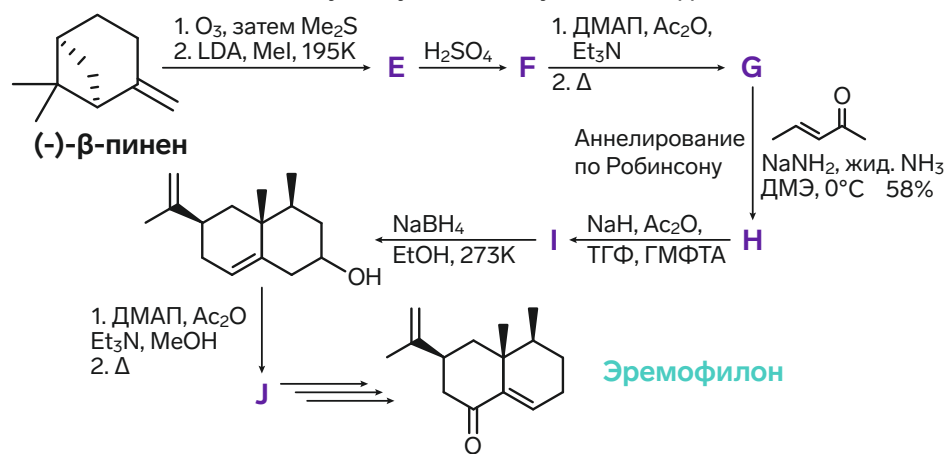
Кто, если не ты?

Джон МакМарри – один из величайших химиков-органиков 20 века. Его научная группа синтезировала множество полезных веществ, в том числе Eremphilone и Humulene. Humulene – это циклический природный сесквитерпен, придающий вкус вьетнамскому кориандру. Eremphilone – эфирное масло ложного сандалового дерева. Ниже приведены схемы синтеза этих соединений.



Гумулен

1. Нарисуйте структуры веществ **A-D**. Приведите название именной реакции образования Humulene из **D**.
2. Нарисуйте структурные формулы веществ **E-J**, учтите, что в моноциклическом соединении **F** отсутствует циклобутановый фрагмент.



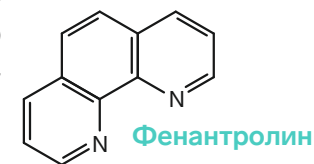
Эремофилон

На поле танки грохотали

Во времена Первой мировой войны французские инженеры создали самолет, который стал настоящей сенсацией того времени. Обычно самолеты вооружались пулеметом, а на этом аппарате была установлена самая настоящая пушка, которая держала в страхе всех летчиков Германии. Впоследствии оказалось, что все дело в элементе **X**. Имея совсем не большой вес, орудие обладало прекрасной прочностью, которая позволяла вести ошеломляюще сокрушительный по тем временам огонь по вражеским самолетам.

Вещество **A** ($w\%(X)=19.2\%$) было получено по реакции оксида **B** голубого цвета, обладающего термохромизмом, с ацетилацетоном ($H(acac)$). **A** используется в качестве катализатора асимметричного эпоксидирования. **B** можно получить по реакции высшего оксида **C** с щавелевой кислотой.

1. Определите вещества **A-C**, нарисуйте структурную формулу **A**. Учтите, что все загаданные вещества содержат в своём составе элемент **X**. При исчерпывающем восстановлении вещества **C** цинком в солянокислой среде образуется фиолетовый раствор вещества **D**. При нагревании хлорида **D** с орто-фенантролином образуется октаэдрический комплекс **E** с магнитным моментом 3.82 мБ.
2. Определите вещества **D** и **E**. Какие цвета наблюдаются при переходе **C** в **D**? При восстановлении высшего хлорида элемента **X** натрием в условиях облучения ультразвуком в атмосфере CO образуется соединение **F**, удовлетворяющее правилу Сиджвика, которое при подкислении образует сине-зелёные пиррофорные кристаллы **G**, представляющие собой 17-электронный моноядерный комплекс. Конденсация паров ванадия с изоэлектронным CO газом на аргоновой матрице приводит к бинарному соединению **H** изоструктурному **G**.
3. Определите вещества **F-H**.



Низвергнутый богами

Соединения элемента **X** широко распространены, мы видим их каждый день и каждый день они помогают нам выполнять свою работу или делают

её более комфортной. Соединение **A**, пожалуй, самое важное вещество, образованное элементом **X**. Оно используется в красках, и мыловарении в качестве белого пигмента, в солнцезащитных кремах, также является универсальным фотокатализатором, из соединения **A** даже делают нанотрубки. При реакции **A** с углём и жёлто-зелёным газом **C** можно получить вещество **B**, обладающее для своего класса соединений весьма необычными свойствами. Родственное веществу **B** – соединение **D**, которое является кристаллами красно-коричневого цвета, можно получить по реакции **A** с бинарным соединением **Z**, с массовой долей более электроотрицательного элемента 93.4%. **D** в паре мономерно, диамагнитно, при большом нагревании (свыше 1000 К) разлагается на 2 простых вещества.

1. Определите **A-D**, **Z** и **X**, учтите, что **B** и **D** – бинарные соединения, имеющие различный качественный, но одинаковый стехиометрический состав, разность массовых долей **X** в **B** и **D** 16.6% (молярные массы здесь и далее округляйте до десятых).

2. Почему соединением **A** часто покрывают крыши зданий, чтобы они не пачкались и оставались белыми?

У элемента **X** есть довольно много элементарноорганических соединений, например, зелёно-чёрные кристаллы **E**, получаемые по реакции **B** с **Y**. **Y** – соль, окрашивающая пламя в жёлтый цвет, имеющая анион с массовой долей водорода 7.7%. **Y**, как и **E**, содержит только 3 элемента. **E** представляет собой 16-тиэлектронный комплекс.

При восстановлении **E** можно получить соединение **F** тёмно-зелёного цвета, которое, как считалось, имеет ось симметрии 5 порядка, однако в итоге **F** оказалось димером с совершенно иной симметрией.

3. Определите соединения **E**, **F**, **Y**, нарисуйте структуры **E** и **F**. Какая структура предлагалась для **F** изначально?

Из-за отсутствия обратного связывания, известно достаточно мало карбониллов **X**, соединение **G** было получено путём конденсации паров **X** с CO в матрице инертного газа при 10-15 К, это соединение является 16-электронным комплексом. При восстановлении **B** нафталидом калия в диметоксиэтаноле в присутствии **W** можно получить соль **H**, которая устойчива вплоть до 473 К, массовая доля **X** в **H** 16.3%.

4. Определите **G**, **H** и **W**, если известно, что **W** имеет ось симметрии 6-го порядка, специфично для катиона калия и имеет массовую долю кислорода 36.4%.

Статистический подход к химическому равновесию

*- Всё опыт, опыт! Опыт — это вздор.
Значенья духа опыт не покроет.
Всё что узнать успели до сих пор,
Искать не стоило и знать не стоит.
«Фауст», И. В. Гёте*

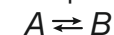
Распределение Больцмана – статистический метод описания распределения молекул идеального газа по энергетическим уровням:

$$\chi_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum e^{-\frac{E_j}{RT}}}$$

где E_i, E_j – энергии соответствующих состояний.

χ_i – мольная доля i -ого состояния

Представим себе газ, находящийся в равновесии изомеризации:



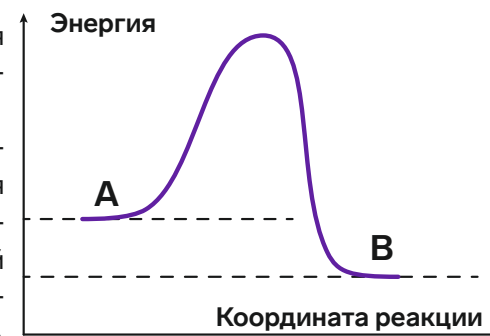
Изомеры **A** и **B** можно представить как различные энергетические уровни одной и той же молекулы. Тогда при помощи распределения Больцмана можно определить константу равновесия K при температуре T , зная только разницу между энергиями изомеров ΔE .

1. Выразите константу равновесия для данной реакции через концентрации **A** и **B**; через ΔE и T .

Если газ ещё не пришёл в состояние равновесия, для его описания необходимы ещё величины энергии активации прямой и обратной реакций E_A и E_B , а также предэкспоненциальные множители A_A и A_B . Тем не менее, при помощи несложных рассуждений можно сократить число упомянутых выше параметров до двух. Так, при изучении энергетической кривой реакции можно выразить E_B через E_A и ΔE .

2. Обозначьте на координатной прямой величины $E_A, E_B, \Delta E$. Выразите E_B через E_A и ΔE .

При помощи уравнения Аррениуса можно однозначно связать друг с дру-



гом предэкспоненциальные множители.

3. Выразите A_B через A_A и любые другие данные параметры.

Тем не менее, у данной модели есть свои недостатки – она не учитывает некоторые аспекты протекания химических реакций. Зная ещё один параметр системы, можно вычислить поправочный коэффициент $a = K_{\text{реал}}/K_{\text{теор}}$.

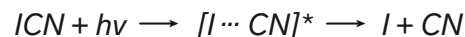
4. Выразите a . Какой дополнительный параметр необходим для расчёта поправочного коэффициента? Какой аспект протекания химической реакции не учитывает расчёт по распределению Больцмана?

Химическая динамика

«Вопросы бывают трех видов:
существует ли такой-то предмет?
что он собой представляет?
каковы его качества?»

Блаженный Августин

Химическая динамика – новое направление физической химии, изучающее поведение реагирующих частиц в ходе элементарных стадий. Одним из первых процессов, изученных с точки зрения динамики, является разложение цианида иода:



Для изучения активированного комплекса необходимо описать зависимость потенциальной энергии системы от расстояния R между атомом I и фрагментом CN (его центром масс). Эксперимент проводится следующим образом: молекулу ICN , находящуюся в электронном состоянии V_0 переводят в возбуждённое состояние с энергией $V_1(R)$ при помощи первого светового импульса с длиной волны λ_1 . Переходное состояние неустойчиво: атом I отдаляется от частицы CN , при этом потенциальная энергия системы понижается. При помощи импульса с длиной волны λ_2^* можно перевести фрагмент CN в возбуждённое состояние CN^* с энергией $V_2(R)$, которая затем излучает избыточную энергию, флуоресцируя. Интенсивность флуоресценции CN^* – регистрируемая величина. Ниже приведена диаграмма потенциальной энергии для молекулы ICN :

1. Выразите разность энергий $V_1^*(R^*)$ и $V_2^*(R^*)$ через длину волн λ_1^* .

При $R \rightarrow \infty$ разности предельных значений $V_1(\infty)$ и $V_2(\infty)$ соответствует длина волны λ_2^∞ .

2. Выразите λ_2^∞ через $V_2(\infty)$.
3. Схематически изобразите на одном графике зависимость интенсивности света с длинами волн λ_1^* и λ_2^∞ от времени с момента начала эксперимента.

Другой важный для развития химической динамики эксперимент – исследование разложения молекулы NaI : $NaI \rightarrow Na + I$

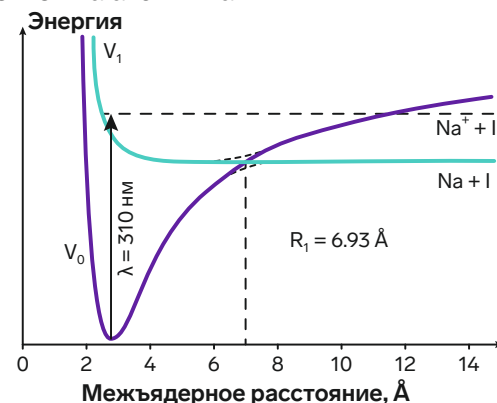
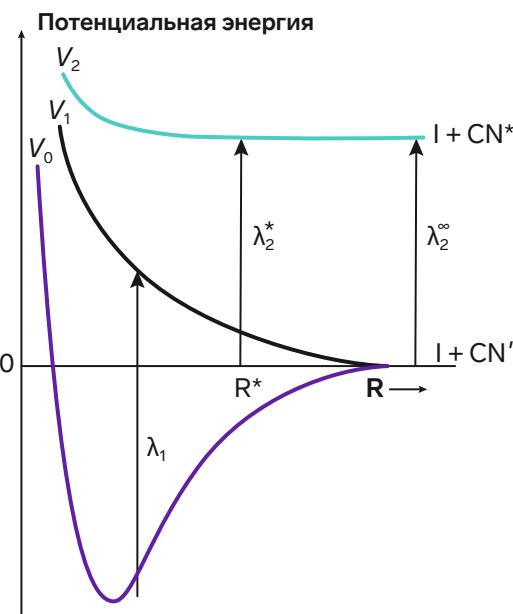
При воздействии на находящуюся в основном ионном состоянии молекулу NaI импульса накачки, она переходит в возбуждённое ковалентное состояние. Атомы Na и I постепенно удаляются, энергия системы снижается. При расстоянии между ядрами $6,93 \text{ \AA}$ молекула может перейти в основное ионное состояние или распасться на атомы Na и I .

Второй импульс возбуждает атомы натрия, благодаря чему можно фиксировать сколько молекул распалось.

4. Вычислите энергию перехода из основного электронного состояния в возбуждённое ковалентное.

5. Вычислите энергию молекулы Na^+I^- , если энергия основного состояния равна $3,1 \text{ эВ}$, а энергия разведенных на большое расстояние ионов Na^+I^- равна $1,9 \text{ эВ}$.

Известно, что ковалентное состояние системы распадается на атомы с вероятностью 12% . Также известно, что под воздействием импульса возбу-



ждается определенная доля молекул ϕ .

6. Выразите долю распавшихся молекул через ϕ и количество импульсов n .

Дополнительная информация:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с – Постоянная Планка

$c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света

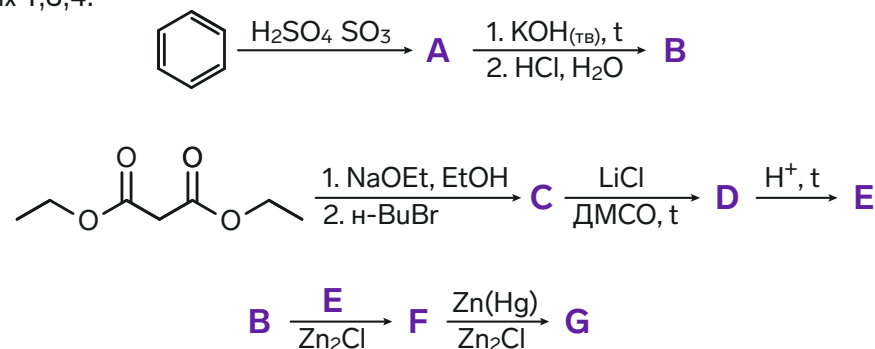
$1\text{эВ} = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж

Кое-что о яблоках и не только о них

Яблоки (яблоко – плод яблони) очень распространены. Их используют во многих блюдах, поэтому почти каждый видел, как яблочные дольки быстро темнеют на воздухе. С этим связан очень популярный миф. Принято считать, что потемнение мякоти яблока происходит из-за содержащегося внутри него железа. Но это не так. Если бы этот процесс объяснялся именно окислением железа, мы бы ощутили привкус ржавчины во рту. Более того, чтобы получить дневную норму железа, надо съесть 9 кг яблок. На самом деле в основе этого процесса лежит окисление полифенолов, которые содержатся в плодах растений, до хинонов посредством особого фермента *полифенолоксидазы* или *PPO*. Хиноны (бесцветные вещества) запускают дальнейшие механизмы окисления, в результате чего срез приобретает “ржавый” оттенок. Хиноны убивают микроорганизмы и делают плоды невкусными для насекомых. Полифенолы выполняют ряд полезных функций. Например, они защищают клетки от пагубного влияния свободных радикалов, тем самым замедляют старение (антиоксиданты). Полифенолы, относящиеся к группе дубильных веществ танинов, способны прочно связываться с некоторыми белками животных.

1. Почему лимонный сок предотвращает потемнение мякоти?
2. Если опустить яблоко на 1 минуту в кипящую воду, потемнения тоже удастся избежать. Объясните причину.
3. Как вы думаете, почему хурма “вяжет”?
4. Человек, узнав полезные свойства полифенолов, нашел им применение в обычной жизни. Например, соединение **G**, также известное как E586, используется в качестве консерванта и антисептика.

Напишите структурные формулы **A-G**. **G** содержит заместители в положениях 1,3,4.



«Один из семи»

В данной задаче речь пойдет об элементе **X**, с которым человек знаком с древних времен. На данный момент соединения этого элемента широко используются человеком в различных отраслях. Далее представлена цепочка превращений, отображающая химические свойства **X** и его соединений.

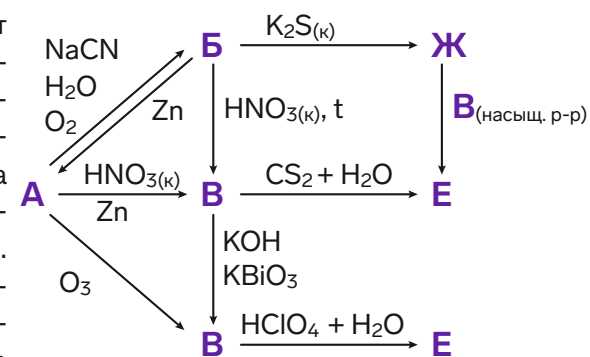
Дополнительная информация:

Соединение **D** является тетрагидратом и крайне неустойчиво;

Формально реакцию получения вещества **E** из соединения **Ж** можно назвать реакцией соединения

Вопросы:

1. Определите элемент **X**



Соединение	$\omega_X\%$	$\omega_O\%$
A	?	?
B	59,02	-
B	63,53	?
Г	87,1	12,9
D	28,5	50,66
E	77,51	11,48
Ж	87,1	-

и соединения **А-Ж**.

2. Объясните название задачи.
3. Напишите уравнения всех реакций.

Формально безопасный...

С 1920-х годов хорошо известно, что морская рыба содержит органические соединения элемента **X**, но до 1977 года не было известно, что преобладающим соединением этого элемента является вещество **Y** ($w_X = 42.13\%$). В лабораторных условиях вещество **Y** можно синтезировать из **вещества 1**, которое является оксидом элемента **X** и очень ядовито.

В 1760 году директор Севрской фарфоровой фабрики Луи Клод Каде де Гассикур, перегоняя ацетат калия с **веществом 1**, неожиданно получил дымящую жидкость с отвратительным запахом, впоследствии названную аларсином, или жидкостью Каде. Именно по этой реакции были впервые получены органические производные элемента **X**, одним из которых было **вещество 2** (содержит четыре элемента и два атома **X**; $w_O = 7.08\%$, $w_C = 21.24\%$; один тип протонов), именно с этого соединения начинается синтез **Y**.

При действии на жидкость Каде оксидом ртути (II) происходит окисление **соединения 2** с образованием **вещества 3**, которое является одноосновной кислотой ($w_O = 23.19\%$; содержит два типа протонов в соотношении 6:1). Следующей стадией синтеза **Y** является взаимодействие **вещества 3** с сернистым газом и иодоводородной кислотой, при этом образуется **соединение 4** ($w_I = 54.74\%$; один тип протонов), которое при реакции с метилмагниййодидом приводит к **веществу 5** ($w_C = 62.5\%$). **Соединение 5** является тризамещенным производным газа **Z** ($w_X = 96.15\%$) и имеет чесночный запах.

Далее **соединение 5** вводят в реакцию с этиловым эфиром бромуксусной кислоты и получают соль **6** ($w_O = 11.15\%$, $w_{Br} = 27.87\%$, $w_H = 11.15\%$, $w_X = 26.13\%$), обработка которого спиртовым раствором едкого кали ведет к веществу **Y**, являющегося цвиттер-ионом.

Также про элемент **X** известно то, что он образует различные бинарные соединения с никелем. Именно благодаря этим соединениям у саксонских горняков этот металл имел дурную славу. В процессе получения никеля руду либо обжигали на воздухе, тем самым получая **соединение 1**, либо растворяли в кислоте, получая газ **Z**. Эти соединения представляли

большую опасность для людей и часто отравляли их.

Вопросы:

1. Определите вещества **1-6** и **X, Y, Z**;
2. Приведите название **вещества 2**;
3. Дайте определение цвиттер-иона.

Крах витализма

Несмотря на то, что соединение **Y** представляет опасность для человека при высокой концентрации, некоторые его производные используются в медицине. Например, одним из таких соединений является вещество **X** ($w_C = 48.48\%$ и $w_H = 5.05\%$), которое в медицине известно как тероксирон и применяется в качестве противоопухолевого препарата. Тероксирон в виде рацемической смеси синтезируют взаимодействием веществ **Z** и **Y** в присутствии триэтиламина.

Первый компонент для синтеза тероксирона, а именно соединение **Y**, можно получить из вещества **A** путем его постепенного нагревания, которое проходит через образование промежуточных продуктов **B** и **E**.

Известно, что реакция термического разложения **A**, с образованием вещества **B**, была проведена Фридрихом Велёром в 1828 году. Именно эта реакция, по одной из версий, стала первым синтезом органического вещества из неорганического. На данный момент в промышленных масштабах вещество **B** получают по так называемой реакции Базарова, которая заключается во взаимодействии двух газов **C** и **D** при высокой температуре и давлении.

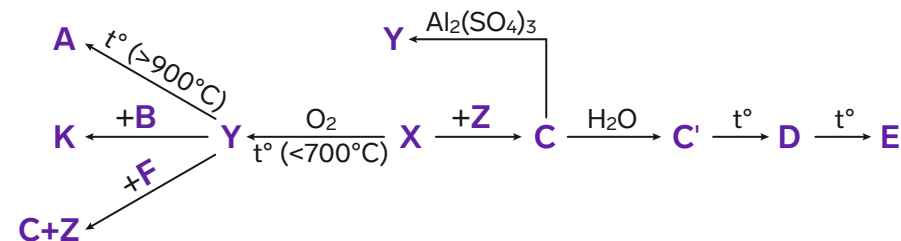
При дальнейшем нагревании вещества **B** до 170°C образуется вещества **E** и **C**. Соединение **E** ($w_C = 23.23\%$) является амидом аллофановой кислоты ($w_C = 23.08\%$ и $w_N = 26.92\%$). При этом в свободном виде аллофановая кислота неустойчива и разлагается с образованием **C** и **B** в соотношении 1:1.

Нагревание выше 180°C ведет к разложению **E** с образованием веществ **Y** ($w_N = 32.56\%$; существует в двух формах: лактимной и лактамной) и **C**. Второй реактив, а именно вещество **Z**, можно получить из углеводорода **F** ($w_C = 85.71\%$) в несколько стадий. Вначале вещество **F** реагирует с хлором при температуре 500°C с образованием соединения **G**. Далее **G** взаимодействует с раствором хлорноватистой кислоты с образованием вещества **H**, при действии на которое щелочью образуется вещество **Z**.

Последней стадией синтеза тероксирона является взаимодействие трех эквивалентов **Z** с одним эквивалентом **Y** в присутствии триэтиламина.

Вопросы:

1. Определите вещества **X** (тероксирон), **Y**, **Z** и **A-H**, а также аллофановую кислоту;
2. Приведите тривиальное название вещества **Y**.



«Гжельский гном»

*Губки бантиком, бровки домиком,
Похож на маленького сонного гномика,
А в голове, с утра сто тысяч почему,
Расскажите же мне в Сириусе что к чему.*

Однажды, мышка по имени Сосиска, отправилась на поиски сокровищ. Преодолев долгий путь, она смогла добраться до самого обычного, на первый взгляд, села. Побродив, она приняла решение забежать в дом. Внутри оказалось бесконечное множество керамических горшков, ваз, тарелок, фигурок, всего на свете! И тогда, мышка поняла – она попала в гончарную мастерскую. Но, её главным отличием было то, что всё было в бело-синих цветах. «Ого, какая красивая и необычная роспись, должно быть это и есть сокровища! Как же это получилось?» - подумала мышь.

Помогите мышке разобраться, благодаря чему получается подобный цвет. Известно, что из металла **X**, прокаливая на воздухе, можно получить чёрный порошок **Y**. С помощью **Y** наносят рисунок на глиняное изделие и подвергают обжигу. В результате такого обжига, вначале образуется вещество **A**, которое на поверхности изделия становится ярко синего цвета. Дополнительно известно, что при взаимодействии **X** с **Z** получается голубое вещество **C**. При растворении **C** в воде образуется раствор розового цвета, при упаривании которого, образуется тёмно-розовые кристаллы **D**. При аккуратном нагревании можно получить фиолетовое вещество **E**. При взаимодействии **Y** с кислотой **F** получается раствор содержащий **C** и выделяется газ **Z**.

Если к **C** добавить $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и прокалить, получится пигмент **G** под названием Тенарова синь. А чтобы получить ярко-красные кристаллы **K** с массовой долей **X** 29.63%, нужно сплавить оксид **B** с **Y**.

Вопросы:

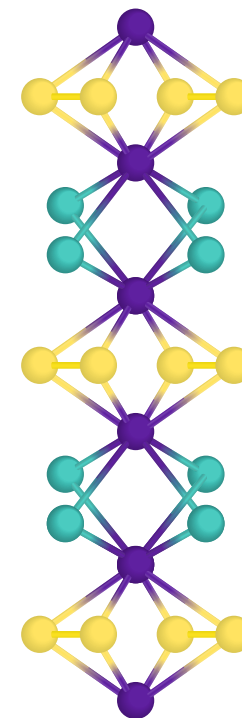
1. Расшифруйте все загаданные вещества и элемент **X**.
2. Объясните, почему при обжиге получается синяя окраска, а при растворении **C** - раствор розового цвета. От чего это зависит?
3. Как связаны элемент **X** и название задачи?
4. Согласны ли вы с мышкой, что Гжель - это сокровище русского народного художественного творчества?

Немного интересной неорганической химии

При взаимодействии бинарного бесцветного резко пахнущего газа **A**, изоэлектронного H_3O^+ , с раствором маслянистой желтовато-оранжевой жидкости **B** в CCl_4 образуются желтовато-оранжевые кристаллы бинарного вещества **C** (реакция 1), состоящего из элементов **X** и **Y**, мольное отношение которых равно 1:1.

При реакции **B** с ниобием в мольном соотношении 1:1 образуется вещество **D** (реакция 2), массовая доля **Y** в котором равна 28.07% (кристаллическая структура соединения изображена справа). В веществе **E**, образующемся при реакции присоединения **B** к 2,3-бутену в мольном соотношении 1:2 (реакция 3), массовая доля **Y** равна 25.91%.

При пропускании нагретых паров **C** над серебряной «ватой» при пониженном давлении сначала проходит реакция образования катализатора чёрного цвета **F** (реакция 4), а после идёт катализируемая им реакция образования вещества **G** (реакция 5),



имеющего в два раза меньшую молярную массу, чем **С**. Со временем **Г** превращается в полимер **Н** (**реакция 6**), имеющий бронзовую окраску и металлический блеск.

При реакции **С** с бромом с молярным соотношением 2:3 в запаянной ампуле при нагревании образуется соль **І** и простое вещество элемента **Х** в соотношении 2:1 (**реакция 7**). В состав **І** входят три элемента, анион имеет линейную структуру.

Определите элементы **Х** и **У**, вещества **А-І**, напишите уравнения **реакций 1-7**.



ВЫКНЕЗАПЛЕЗЯ
РЕШЕНЫ

Химический зоопарк

Автор: Корнякова Ксения

Элемент **X** – As, **X₁** – As, **X₂** – H₃AsO₄, **X₃** – As₂O₅, **X₄** – As₂O₃, **X₅** – AsH₃, **X₆** – H₃AsO₃, **X₇** – As₂H₄, **X₈** – As₂S₃, **X₉** – AsOCl.

Аллотропные модификации мышьяка – желтый мышьяк, серый мышьяк, черный мышьяк (орторомбический и аморфный).

Химические растения

Автор: Урсова Светлана

A – Na₂SiO₃, **B** – CuSO₄·5H₂O, **B** – FeCl₃·6H₂O.

«Деревья» – окрашенные силикаты (или, точнее – основные полисиликаты сложного и переменного состава).

Загадочная краска

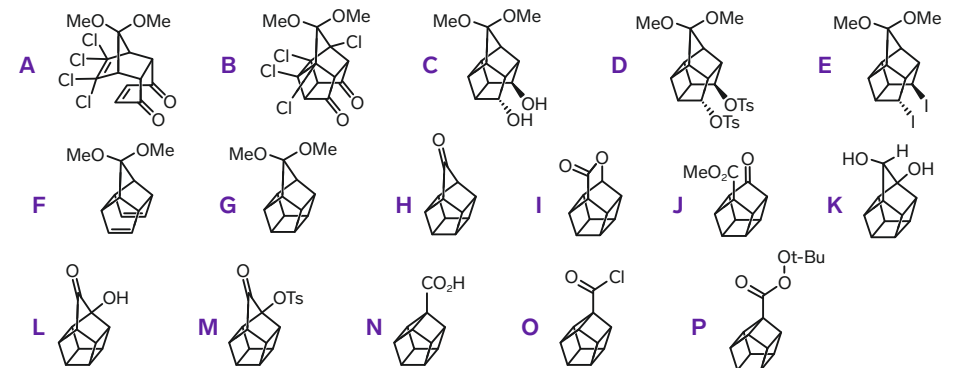
Автор: Тягусова Ксения

A – PbS, **B** – PbO, **B** – SO₂, **Г** – Pb₃O₄, **Д** – PbI₂, **X** – I₂, **Y** – HI.

Краска, использованная Рембрандтом – свинцовые белила, (PbOH)₂CO₃. Для возвращения белого цвета можно сульфид свинца обработать перекисью водорода: PbS + 4H₂O₂ → PbSO₄ + 4H₂O.

Правильная геометрия

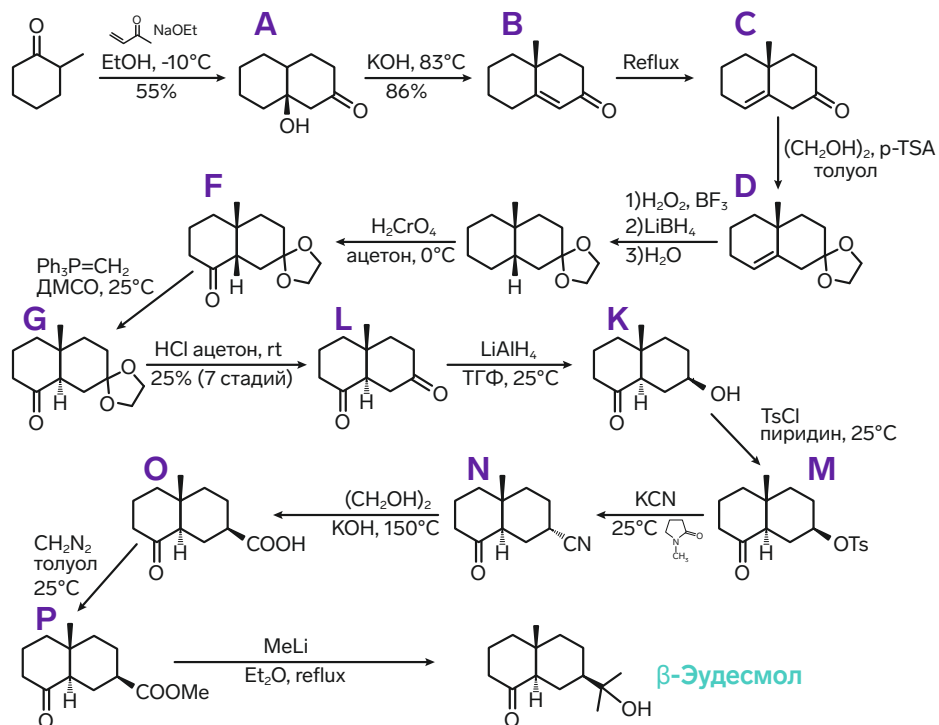
Автор: Захаров Камил



Немного об эудесмоле...

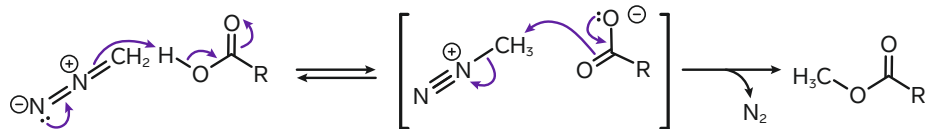
Автор: Лукаш Таисия

1. Расшифрованная схема синтеза

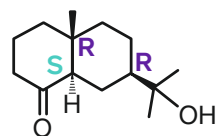


2. β -Эудесмол имеет 8 оптических изомеров.

3. Механизм превращения



4. Конфигурация стереоцентров в эудесмоле

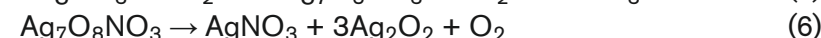
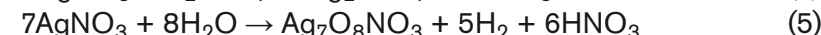
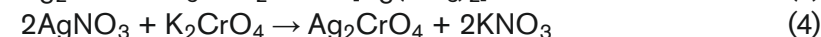
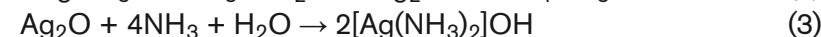
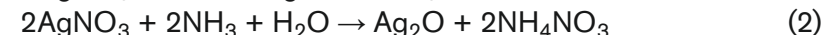
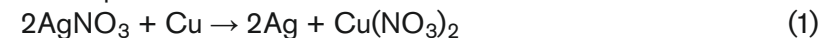


Интересная находка

Автор: Ивентьева Анастасия

1. Это раствор нитрата серебра.

2. Уравнения реакций:



3. С Луной.

Девятое небо

Автор: Миронов Владимир

X – C_{60} , X_0 – С (графит), Y – La, X_1 – La@ C_{60} , X_2 – $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, X_3 – K_3C_{60} , X_4 – Rb_3C_{60} . Фуллерены названы по фамилии архитектора Б. Фуллера, занимавшегося в том числе подобными фуллеренам каркасными конструкциями (а Девятое небо – одно из его архитектурных творений).

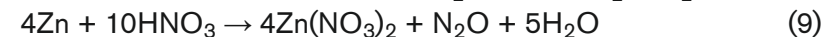
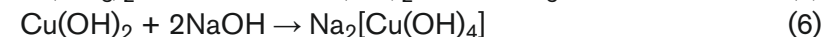
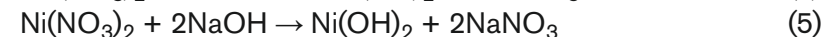
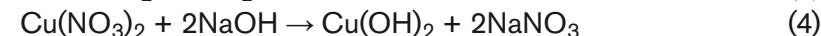
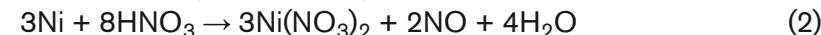
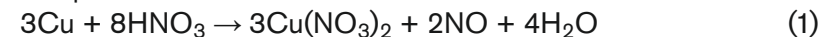
Такие разные соседи

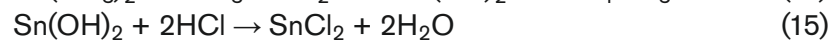
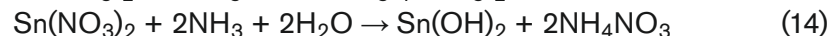
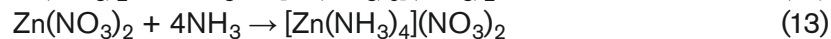
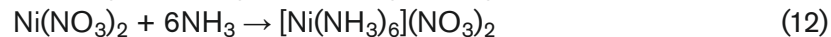
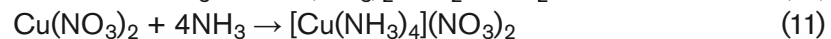
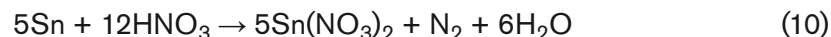
Авторы: Феткуллова Алина,

Томилов Андрей

X – Cu, Y – Ni, Z – Zn, S – Sn, U – Au, M – Ag, A – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, B – $\text{Ni}(\text{OH})_2$, C – NiO, D – $\text{Ni}(\text{CO})_4$, E – $\text{Sn}(\text{OH})_2$, F – SnCl_2 .

Уравнения реакций:





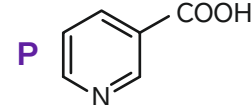
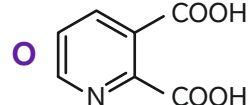
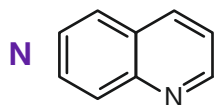
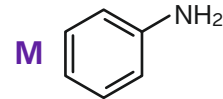
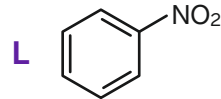
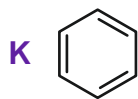
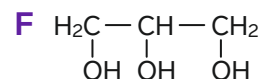
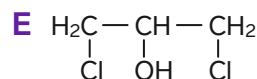
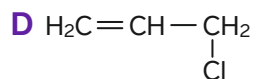
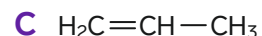
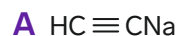
3. Да, также может выделяться водород.

4. 1 сплав – мельхиор, 2 сплав – нейзильбер, 3 сплав – альпака.

Как ни назови

Автор: Феткулова Алина

1. Расшифрованная цепочка превращений:



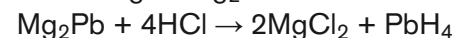
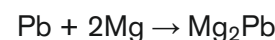
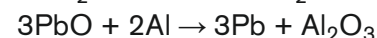
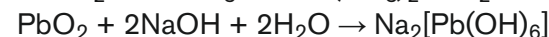
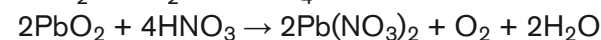
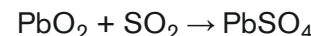
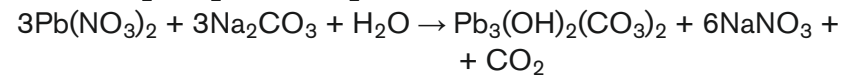
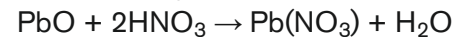
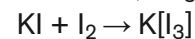
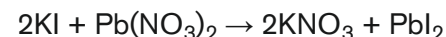
2. **F** – глицерин, **M** – анилин, **N** – хинолин. Витамин PP также называют витамин В3, никотиновая кислота, ниацин. По номенклатуре ИЮПАК: 3-пиридинкарбоновая кислота, азин-3-овая кислота.

3. 5 упаковок.

O'lov

Автор: Хайрутдинов Тимур

1. **X** – PbI_2 , **Y** – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, **Z** – KI , **A** – I_2 , **Б** – $\text{K}[\text{I}_3]$, **В** – PbO_2 , **Г** – $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, **Д** – PbSO_4 , **Е** – $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$, **Ж** – Pb , **З** – Mg_2Pb , **И** – PbH_4 , **М** – $(\text{Na}(\text{crypt}))_2\text{Pb}_5$.



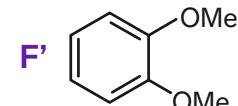
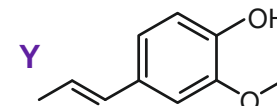
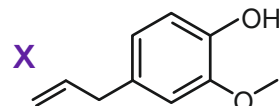
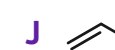
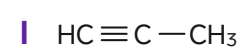
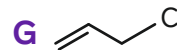
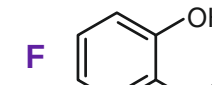
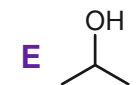
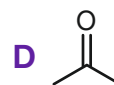
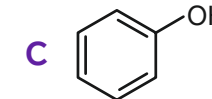
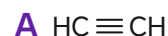
2. Массикот (свинцовый глет) – PbO .

3. **Г** – $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (или любой основной карбонат свинца), свинцовые белила. Pb_3O_4 – оранжевый, PbCrO_4 – желтый, PbO – желтый.

4. Золотой дождь

Запах приближающегося ...

Автор: Смирнова София



2. **Z** – цинк (оксид – ZnO).

Аффинаж

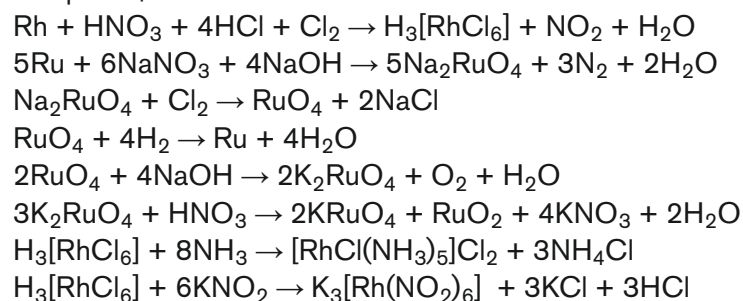
Автор: Ильинец Антон

Формулы неизвестных веществ:

X – Ru
Y – Rh
A – H₃[RhCl₆]
Д – KRuO₄
З – [RhCl(NH₃)₅]Cl₂

Б – Na₂RuO₄
Г – N₂
Е – RuO₄
В – NO₂
Ж – K₃[Rh(NO₂)₆]

Уравнения реакций:

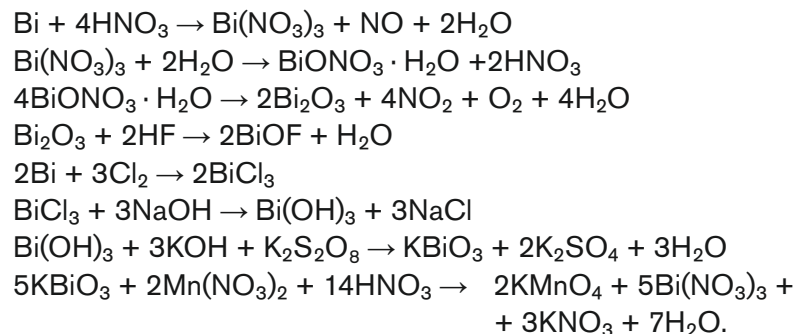


Ломая стереотипы

Автор: Руденко Кирилл

X A B C D E F G K

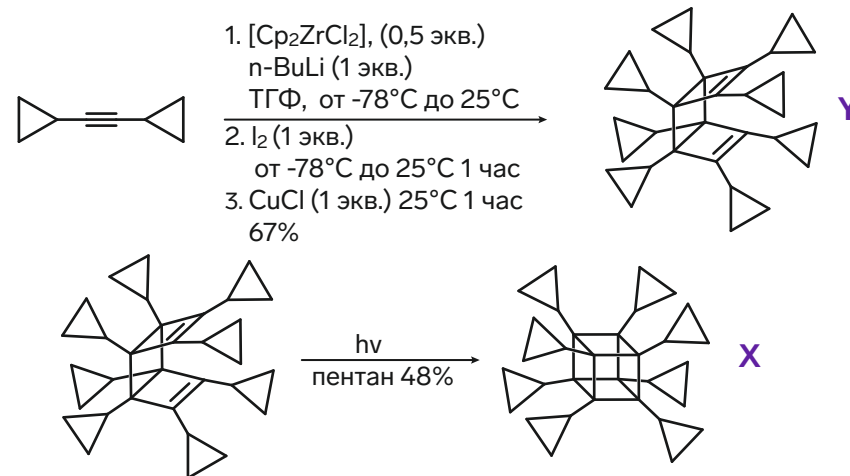
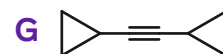
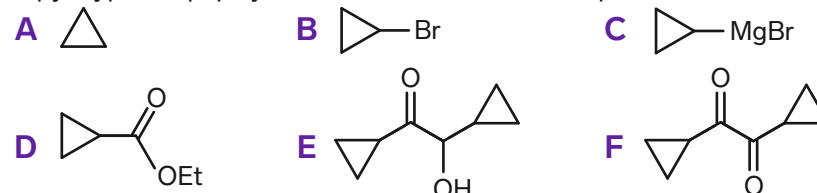
Bi Bi(NO₃)₃ BiONO₃·H₂O Bi₂O₃ BiOF Cl₂ BiCl₃ Bi(OH)₃ KBiO₃



Платон бы одобрил

Автор: Дритов Михаил

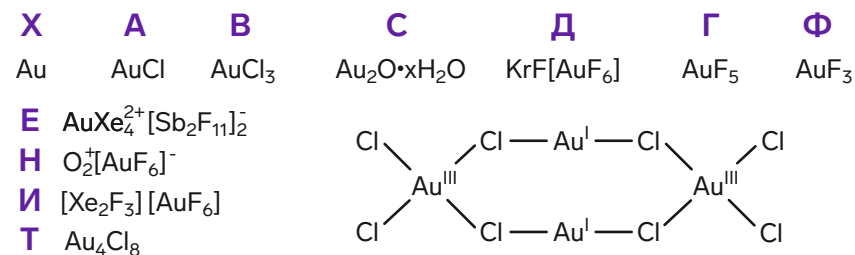
1. Структурные формулы загаданных веществ приведены ниже



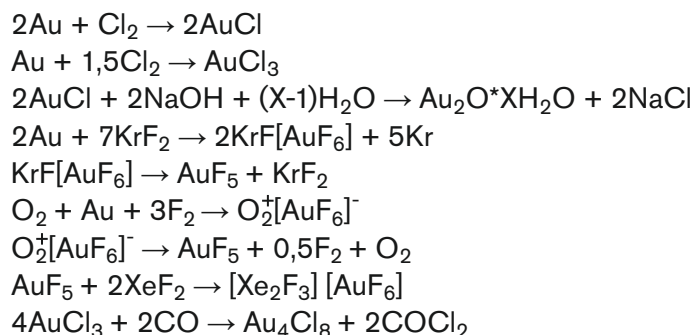
2. Принимаются любые формулировки "куб (кубан) - платоново тело".

Благородное²

Автор: Мальцев Давид



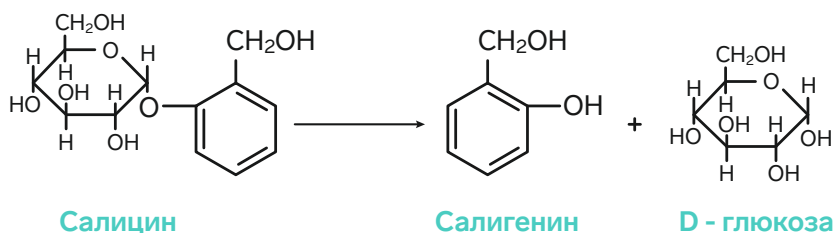
Реакции:



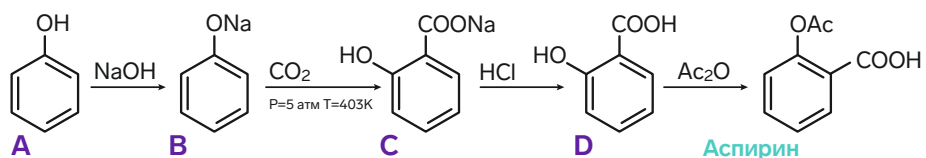
Получение анальгетиков

Автор: Багаутдинов Айдар

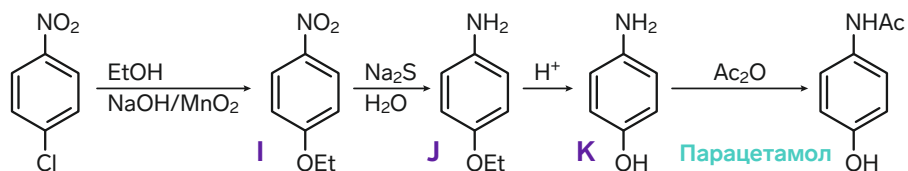
1. Реакция гидролиза салицина на салигенин и D-глюкозу.



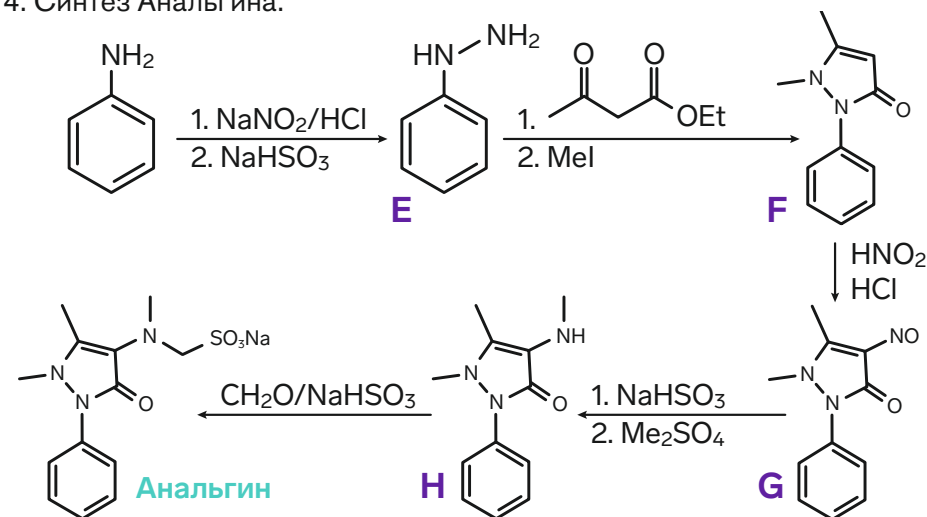
2. Весьма известный факт, что фенол используется при производстве гуаши, значит вещество А - Фенол.



3. Синтез Парацетамола.



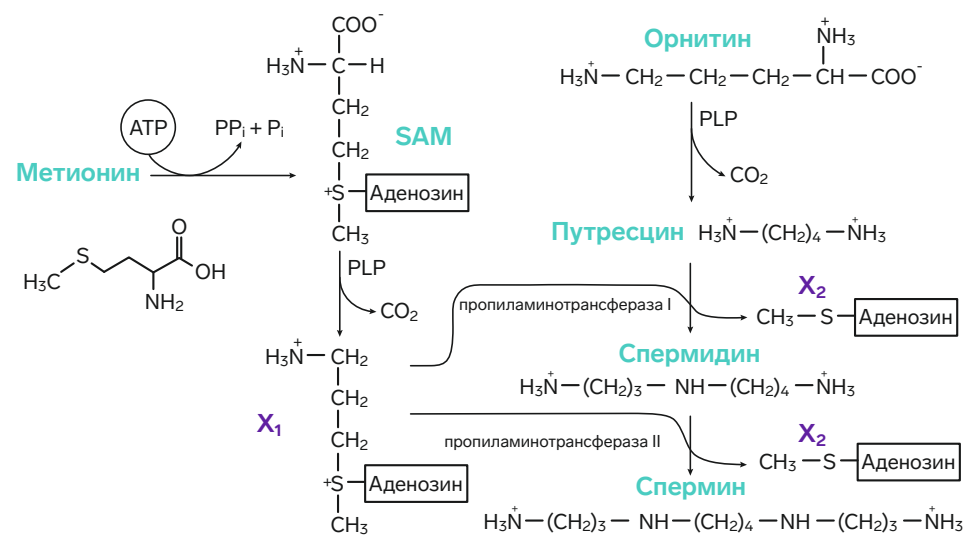
4. Синтез Анальгина.



Сила в знании

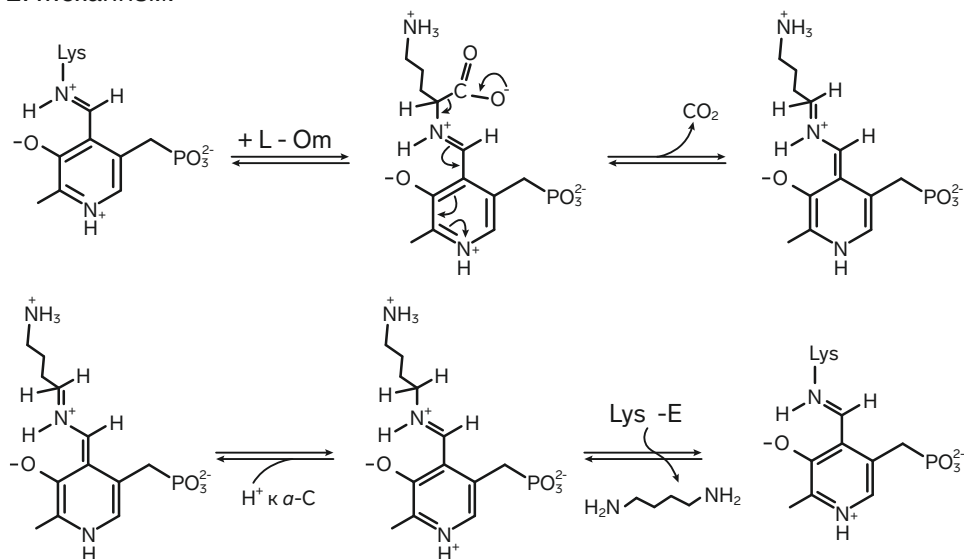
Автор: Савченко Иван

1. Биосинтез спермидина и спермина

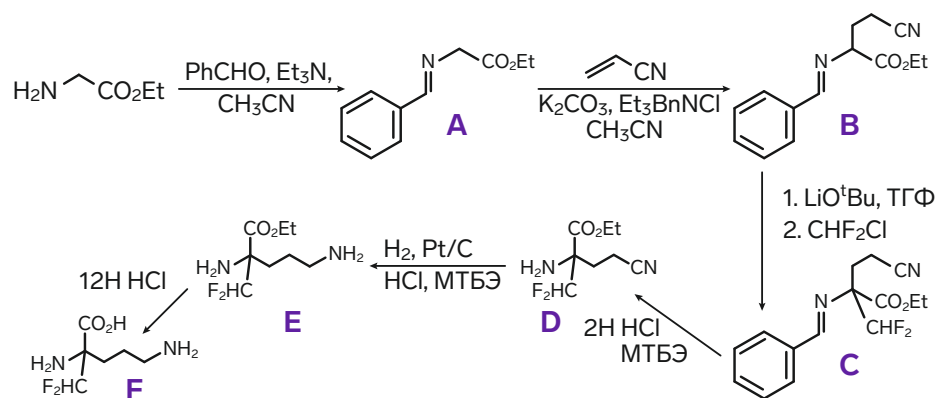


Исходя из ^{13}C ЯМР спектра, молекула орнитина включает по меньшей мере (в простейшем случае) 5 различных атомов углерода. Расчет молярной массы через количество атомов азота дает $M = 66 \cdot n(\text{N})$, если $n(\text{N}) = 1$, то $M = 66$ г/моль, что лишь на 6 г/моль больше суммарной массы 5-ти атомов углерода, поэтому вероятнее, что $n(\text{N}) = 2$, тогда $M = 132$ г/моль, что отвечает простейшей формуле $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Степень ненасыщенности = 1, то есть в соединении нет ни циклов, ни двойных связей, кроме двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Приходим к выводу, что орнитин – гомолог лизина (А – лизин).

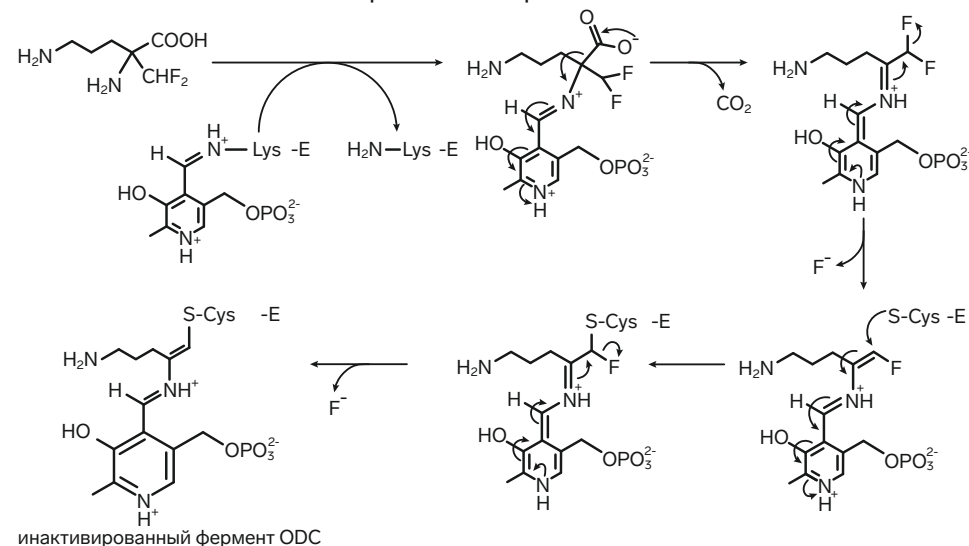
2. Механизм:



Решение цепочки синтеза F:



3. Механизм инактивации орнитиндекарбоксилазы:



Ящики и коробки

Автор: Чаркин Тимофей

Пункт 1

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

Пункт 5

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 7.76 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$E_{\text{HOMO}} = \frac{9}{7} E = 9.98 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

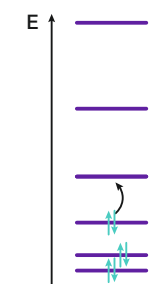
$$E_{\text{LUMO}} = \frac{16}{7} E = 1.77 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

Пункт 6

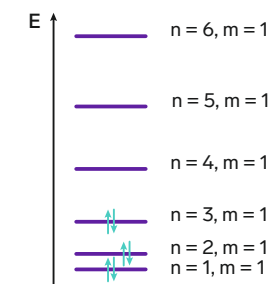
$$a = h \sqrt{\frac{7}{8mE}} = 7.37 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0.737 \text{ нм}$$

$$R(\text{C-C}) = \frac{a}{5} = 0.737 \text{ нм}$$

Пункт 2, 3 и 4



Пункт 8



Пункт 7

$$a_x = 0.614 \text{ нм} \quad a_y = 0.072 \text{ нм}$$

Пункт 9

$$E = \frac{7h^2}{8ma_x^2} = 1.12 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = 178 \text{ нм}$$

Полученная длина волны меньше, чем экспериментальная из-за неверной оценки размеров ящика. Это связано с тем, что в реальности электронная плотность может выходить за пределы молекулы гексатриена.

Пункт 10

НОМО: $n = 4, m = 2$ или $n = 2, m = 4$

LUMO: $n = 4, m = 3$ или $n = 3, m = 4$

Пункт 11

$$E_{LUMO} = \frac{25h^2}{8mL^2} = 2.356 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$E_{НОМО} = \frac{20h^2}{8mL^2} = 1.885 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_{LUMO} - E_{НОМО}} = 422 \text{ нм}$$

Пункт 12

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = E\psi$$

Пункт 13

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = E\psi$$

Пункт 17

$$E = \frac{2(49 - 36)\hbar^2}{md^2} = 4.965 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E} = 400 \text{ нм}$$

Пункт 18

Максимум поглощения порфирина – при 390 нм. Результаты, полученные в разных моделях близки друг к другу и умеренно согласуются с экспериментальными данными.

Пункт 14

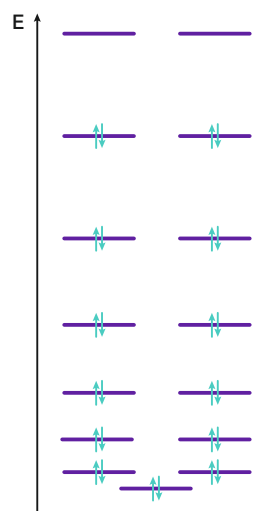
$$E = \frac{n^2\hbar^2}{2mr^2} \quad n \in \mathbb{Z}$$

Пункт 15

$$\int_0^{2\pi} A^2 \cos^2(n\varphi) d\varphi = 1$$

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(n\varphi)$$

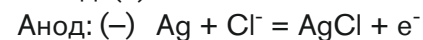
Пункт 16



Эксперименты юного химика

Автор: Чаркин Тимофей

Часть А



Электроны – от анода к катоду

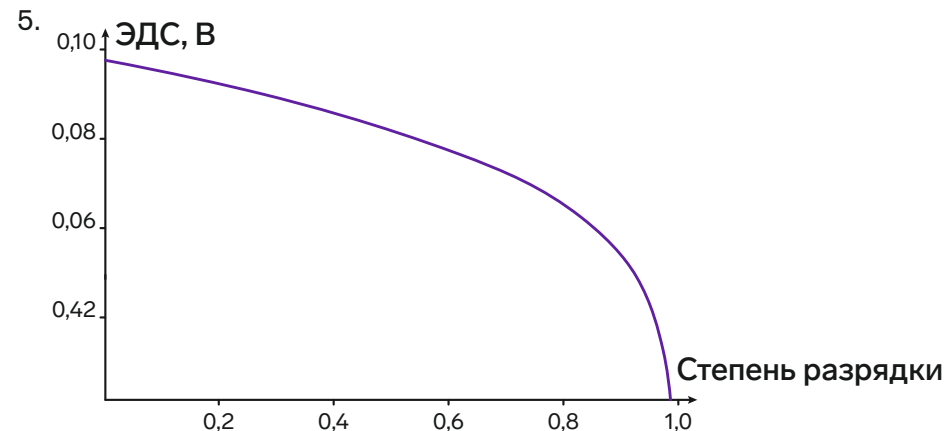
Ток – от катода к аноду

$$2. E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} (0.5 \ln([\text{Cu}^{2+}]) - \ln([\text{Ag}^+])) = \frac{RT}{F} \left(0.5 \ln([\text{Cu}^{2+}]) - \ln\left(\frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]}\right) \right)$$

Подставляя значения стандартных потенциалов и ЭДС в уравнение и решая его относительно K_{sp} , получаем значение $K_{sp} = 1.77 \cdot 10^{-10}$

$$3. E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln K_{sp} = 0.222 \text{ В} \quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{-\frac{2(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ)}{RT}} = 1.409 \cdot 10^4$$

4. а. $E_{50} = 0.082 \text{ В}$ б. $E_{99.9} = 0.00051 \text{ В}$ в. $E_{100} = 0 \text{ В}$



6. $Q = 38600 \text{ Кл}$ 7. d) 1 моль/л 8. $E = 0.475 \text{ В}$

Часть В

9. **A** – Ag **B** – $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ **C** – Ag_2O
D – Ag^+ **E** – AgO ($\text{Ag}^I\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$) **F** – Ag^{2+} **G** – Ag_2O_3
 10. $a_{\text{Ag}} = 10^{-4}$

11. $\beta = 1.26 \cdot 10^4$
 $s = 0.016 \text{ г/л}$
 12. $\text{Ag}^{2+}, \text{AgO}, \text{Ag}_2\text{O}_3$

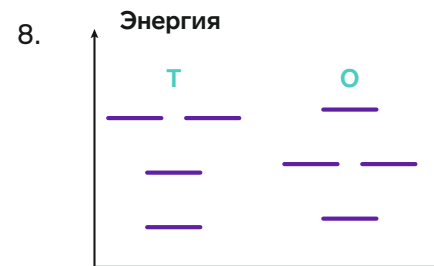
Часть С

13. При изготовлении томатного сока, в него добавляют NaCl для улучшения вкуса. Из-за этого концентрация хлорид-ионов в нем сильно выше, чем в морковном соке и химику не удалось оттитровать его, добавив 50 мл раствора титранта.
 14. Из объема добавленного титранта в конечной точке титрования, Сморг. = 0.0112 М
 Выбирая две точки на кривой титрования томатного сока и составляя систему уравнений для них, можно получить $C_{\text{томат.}} = 0.0655 \text{ М}$
 15. $V = 40 \text{ мл}$
 16. Составляя и решая систему уравнений для двух точек на кривой титрования томатного сока, можно получить $E = 0.288 \text{ В}$
 17. Есть много возможных способов. Например, проведение реакции с избытком соли серебра с последующим гравиметрическим анализом.

Задача по физхимии

Автор: Чаркин Тимофей

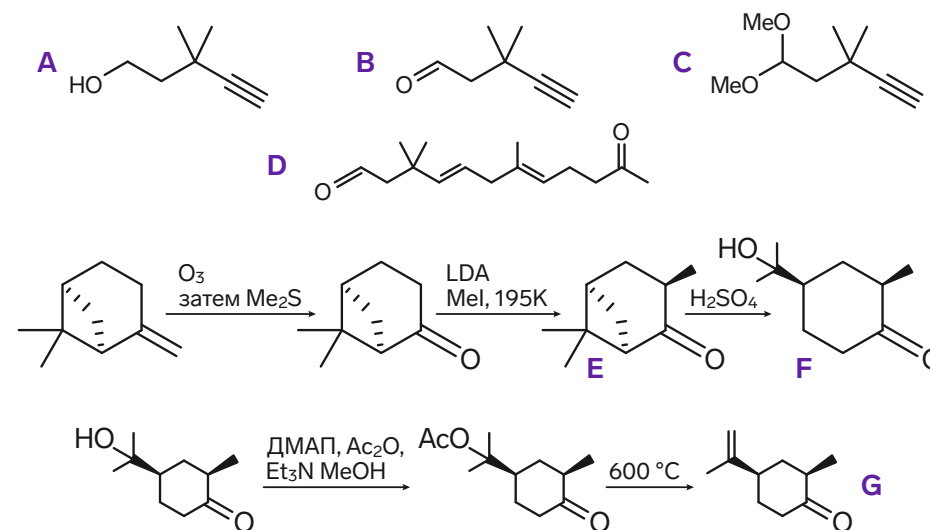
1. $Q = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$ 2. $Q = 8.052$ 3. а) 0; б) 0.01798; в) 0.2718
 4. $T_{1/5} = 716 \text{ К}, T_{1/1} \rightarrow \infty$ 5. $U = \frac{1}{Q} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}$
 6. $\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{1}{kT^2} \sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \frac{UQ}{kT^2}; U = \frac{kT^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$
 7. $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} = \frac{\partial(G+PV)}{\partial T} = -\frac{U+PV}{T^2} = -\frac{U}{T^2} - \frac{PV}{T^2} = -\frac{\partial(F/T)}{\partial T} + \frac{\partial(PV/T)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right) + \frac{\partial PV}{\partial T} \frac{1}{T} - \frac{PV}{T^2}$
 $-\frac{U}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right), U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right) = kT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \Rightarrow F = -kT \ln Q$

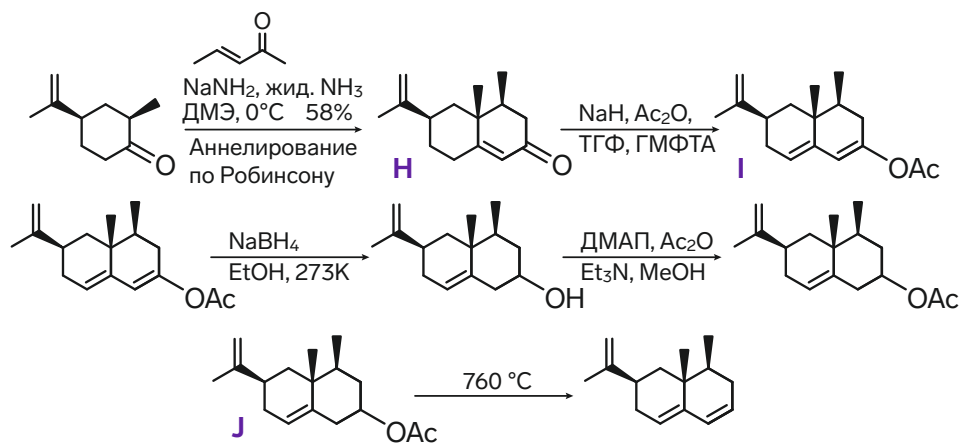


9. $Q_T = 8.197 \quad Q_O = 5.584$
 10. $\Delta U = 1485 \text{ Дж}$
 $\Delta F = 951 \text{ Дж}$
 $\Delta S = \frac{\Delta U - \Delta F}{T}$
 11. $K = 0.681$ 12. При $T \rightarrow \infty$
 13. $Q = \frac{e^{-\frac{\Delta G}{RT}}}{1 - e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$
 14. $F_v = \frac{hv}{2} + kT \ln(1 - e^{-\frac{hv}{kT}})$
 15. $F_v = 11966 \text{ Дж}, ZPVE = 11963 \text{ Дж}$ (разница меньше одного процента, поскольку большинство молекул находятся в нулевом колебательном состоянии).
 16. $T = 1284 \text{ К}$ 17. $P_{298} = 6.35 \cdot 10^{-5} \quad P_{1284} = 6.35 \cdot 10^{-5}$

Кто, если не ты?

Авторы: Михайленко Владимир, Кошлянь Виктор





На поле танки грохотали

Авторы: Михайленко Владимир, Кошлань Виктор

Пункт 1

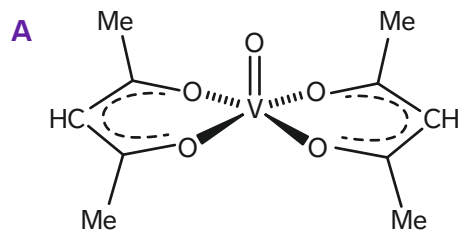
- X V
B V
C VO₂

Пункт 2

- D VCl₂
E [V(phen)₃]Cl₂
Жёлтый, Голубой, Зелёный, Фиолетовый

Пункт 3

- F Na[V(CO)₃]Cl₂
G V(CO₂)₆
H V(N₂)₆



Низвергнутый богами

Автор: Кошлань Виктор

Пункт 1

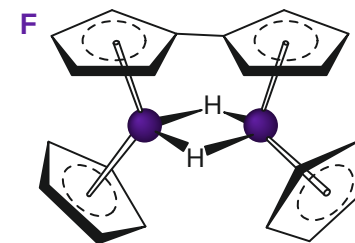
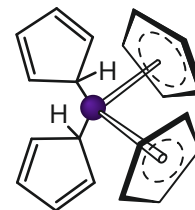
- X Ti A TiO₂ B TiCl₄ C Cl₂ D TiI₄
Z AlI₃

Пункт 2

A – фотокатализатор, окисляет органические соединения.

Пункт 3

- E Y NaC₅H₅ (NaCp)



изначально предполагалась сэндвичевая структура, аналогичная структуре ферроцена.

Пункт 4

- G Ti(CO)₄ W 18-crown[6] B K₂[Ti(CO)₆]

Статистический подход к химическому равновесию

Автор: Путилин Кирилл

1. Через концентрацию выразить константу достаточно просто:

$$K = \frac{[B]}{[A]}$$

При помощи несложных преобразований выразим константу равновесия, используя распределение Больцмана и некоторые химические соображения:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{v_{\Sigma} \cdot \chi_B}{V} \cdot \frac{V}{v_{\Sigma} \cdot \chi_A} = \frac{\chi_B}{\chi_A}$$

Химическая динамика

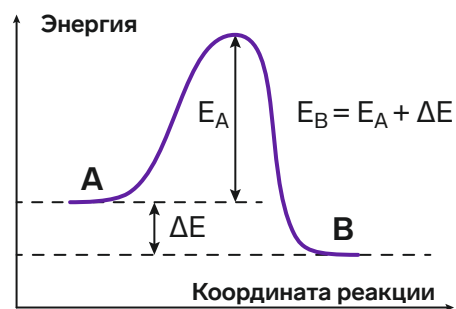
Автор: Путилин Кирилл

$$X_A = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_A}{RT}} + e^{-\frac{E_B}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_A}{RT}} + e^{-\frac{E_A + \Delta E}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_A}{RT}} (1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}})} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$$

$$X_B = 1 - X_A = 1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}}$$

$$K = \frac{X_B}{X_A} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \cdot (1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}) = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

2.



3. Запишем условие равновесия для кинетики:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{A_A e^{-\frac{E_A}{RT}}}{A_B e^{-\frac{E_B}{RT}}} = \frac{A_A e^{-\frac{E_A}{RT}}}{A_B e^{-\frac{E_A + \Delta E}{RT}}} = \frac{A_A}{A_B} \cdot \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} = \frac{A_A}{A_B} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} = K = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

Тогда

$$\frac{A_A}{A_B} = 1 \Rightarrow A_B = A_A$$

4. Нам известны выражения для реальной и теоретической констант, поэтому поправочный коэффициент можно вычислить сразу:

$$a = \frac{A_{\text{реал}}}{A_{\text{теор}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} = e^{\frac{\Delta_r H - \Delta_r H + T \Delta_r S}{RT}} = e^{\frac{T \Delta_r S}{RT}} = e^{\frac{\Delta_r S}{R}}$$

Для расчета поправочного коэффициента необходимо знать только изменение энтропии в ходе реакции. Распределение Больцмана не учитывает, что в ходе протекания реакции изменяется энтропия системы.

1. Всё изменение энергии молекулы $\Delta E = V_2(R) - V_1(R)$ происходит за счёт энергии кванта света, то есть:

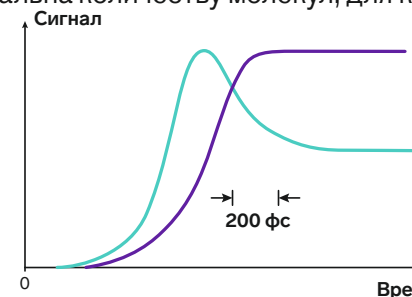
$$V_2(R) - V_1(R) = \frac{hc}{\lambda_2^*}$$

2. Судя по графику, при $R \rightarrow \infty$ энергия $V_1 \rightarrow 0$. Подставим в выведенную в п. 1 формулу вместо $V_2(R) - V_2(\infty)$, вместо $\lambda_2^* - \lambda_2^\infty$, вместо $V_1(R) - 0$ и получим:

$$\lambda_2^\infty = \frac{hc}{V_2(\infty)}$$

3. Интенсивность сигнала пропорциональна количеству молекул, для которых межъядерное расстояние даст ΔE , соответствующее λ_2^* , то есть интенсивность сигнала λ_2^* будет возрастать до максимума в некоторый момент времени T , после которого она вновь начнёт убывать (т.к. молекулы продолжают разрываться и переходить в состояние с другим значением). Интенсивность сигнала λ_2^∞ возрастает на всей протяжённости графика, стремясь к предельному значению (все молекулы распались).

4. Энергия перехода в возбуждённое состояние равна энергии кванта света, вызвавшего переход:



$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot \frac{10^8 \text{ м}}{\text{с}}}{310 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 6,41226 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 4 \text{ эВ}$$

5. $\Delta E = 1.9 \text{ эВ} - (-3.1 \text{ эВ}) = 5 \text{ эВ}$

Потенциальная энергия разведённых на большое расстояние ионов не равна нулю, т.к. даже сильно отдалённые заряды взаимодействуют друг с другом.

6. После первого импульса возбудилось ϕN_0 (N_0 – общее число молекул NaI) молекул, а распалось $0.12\phi N_0$, осталось $(1 - 0.12\phi) N_0$ молекул. После второго импульса распалось $0.12\phi(1 - 0.12\phi) N_0$ молекул, а осталось $(1 - 0.12\phi)^2 N_0$ молекул. Можно вывести общую формулу для числа нераспавшихся молекул:

$$N = (1 - 0.12)^n N_0$$

Теперь найдём число распавшихся молекул и их долю:

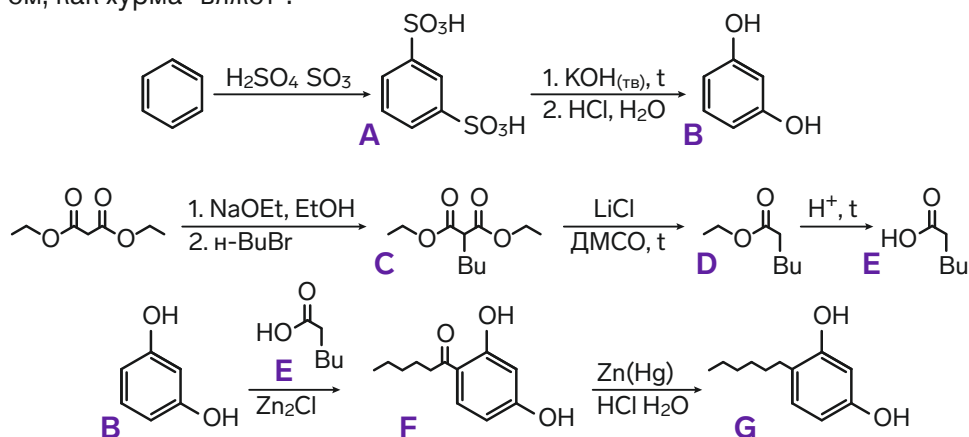
$$N_p = N_0 - N = N_0 - (1 - 0.12\varphi)^n N_0 = N_0(1 - (1 - 0.12\varphi)^n)$$

$$\chi = \frac{N_p}{N_0} = 1 - (1 - 0.12\varphi)^n$$

Кое-что о яблоках и не только о них

Автор: Тиганов Ярослав

1. Работа фермента полифенолоксидазы зависит от pH. Когда мы смазываем мякоть яблока лимонным соком, pH понижается, и фермент дезактивируется. Окисление полифенолов замедляется.
2. Ферменты – это белки, обладающие специфическими каталитическими свойствами. При нагревании происходит денатурация (разрушение) полифенолоксидазы, поэтому окисление полифенолов замедляется.
3. Как было сказано раньше, полифенолы, относящиеся к классу танинов, прочно связываются с белками животных. Хурма содержит танины, которые связываются с белками ротовой полости, из-за чего мы ощущаем, как хурма “вяжет”.

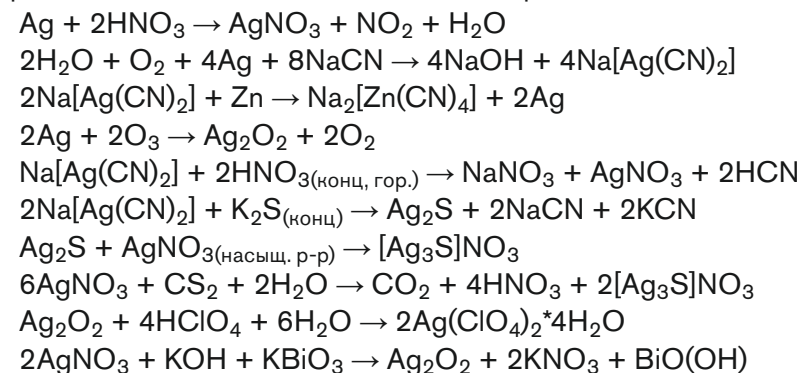


«Один из семи»

Автор: Дмитриев Дмитрий

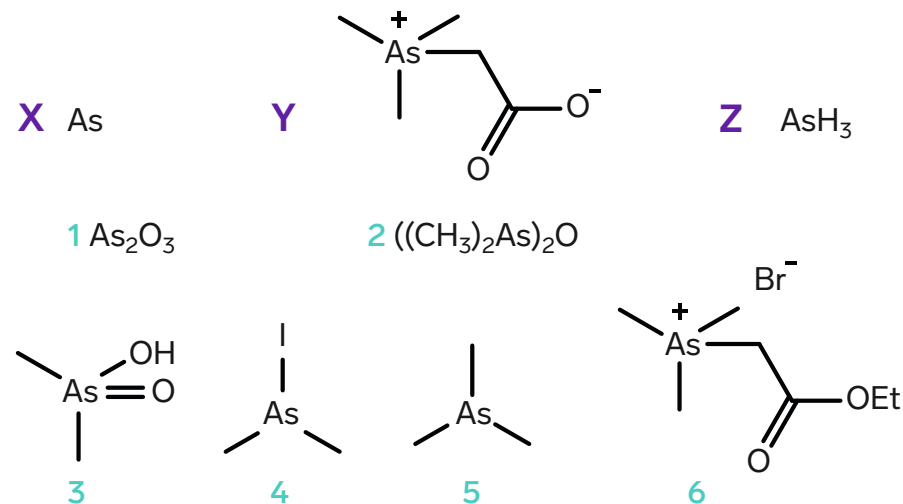
X	A	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Ag	Ag	Na[Ag(CN) ₂]	AgNO ₃	Ag ₂ O ₂	Ag(ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	[Ag ₃ S]NO ₃	Ag ₂ S

Серебро является одним из семи металлов древности.



Формально безопасный...

Автор: Дмитриев Дмитрий

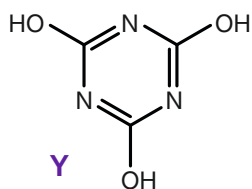
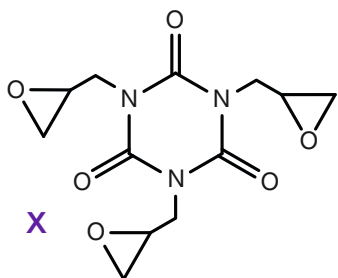


Вещество **2** – это окись какодила.

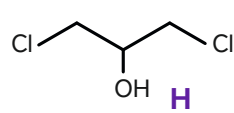
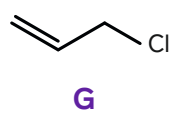
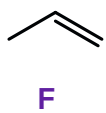
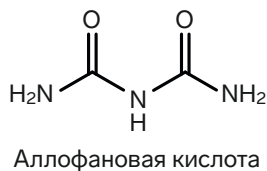
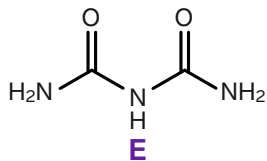
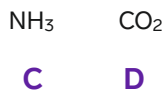
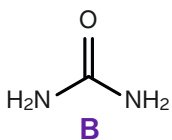
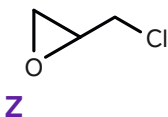
Цвиттер-ион — молекула, являясь в целом электронейтральной, в своей структуре имеет функциональные группы, несущие как отрицательный, так и положительный заряды.

Крах витализма

Автор: Дмитриев Дмитрий



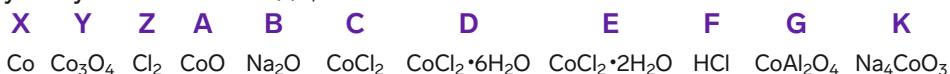
Циануровая кислота



«Гжельский гном»

Автор: Цыцарева Алена

1. Розовая окраска при растворении **C** в воде указывает на то, что там присутствует кобальт. Тогда,



2. При обжиге на глине образуется CoO , который взаимодействует с SiO_2 . Поскольку кобальт находится в тетраэдрическом окружении кислорода, появляется синяя окраска. В водном растворе существует ион $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, где кобальт находится в октаэдрическом окружении.

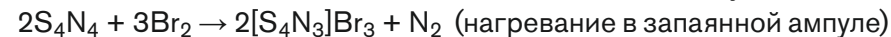
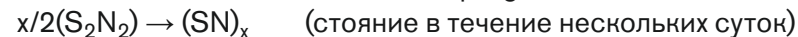
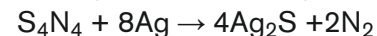
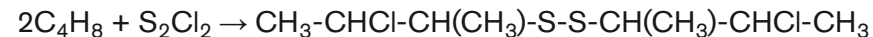
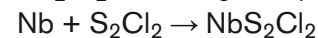
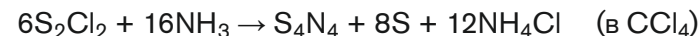
3. Название «кобальт» произошло от коболд, что в Германской мифологии означает гном, дух-хранитель подземных богатств.

4. Конечно согласны. Мы ценители русского фольклора.

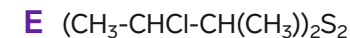
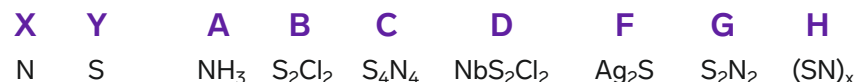
Немного интересной неорганической химии

Автор: Стребко Кирилл

Реакции:



Вещества



для заметок





Сириус
Образовательный центр