

## 11 класс

### Задача 11-1

К разбавленному розовому раствору нитрата двухвалентного d-металла добавили стехиометрическое количество разбавленного раствора кальцинированной соды. Вопреки ожиданиям, в осадок выпал не ожидаемая соль фиолетово-розового цвета, а сине-зеленое вещество сложного состава. Если провести эту же реакцию, используя значительный избыток разбавленного раствора кальцинированной соды, то, снова же, вместо соли фиолетового цвета в осадок неожиданно выпадает насыщено-красная соль. Для того, чтобы получить в осадке чистую среднюю соль массой 11,9 г, необходимо, без учета возможных потерь, к насыщенному при 0 °С раствору нитрата (масса раствора 40,2 г) при постоянном перемешивании добавить насыщенный при 0 °С раствор питьевой, а не кальцинированной соды, причем дополнительно раствор соды должен быть насыщен газом, получаемым в лаборатории действием соляной кислоты на мрамор.

- а) Расчетom установите, нитрат какого металла используется в реакциях, описанных в условии задачи, если растворимость этого безводного нитрата при 0 °С составляет 83,5 г на 100 г воды.*
- б) Расчетom установите химическую формулу выпавшего в осадок сине-зеленого соединения, если массовая доля углерода в нем составляет 5,67%, металла – 55,61%, а кислорода – 37,77%. К какому классу неорганических соединений относится это вещество? Объясните, почему образовалось именно это соединение, а не фиолетово-розовая соль. Приведите необходимые уравнения реакций.*
- в) Приведите химическую формулу образовавшейся соли красного цвета, если массовая доля одного металла в ней составляет 26,19%. Нарисуйте трехмерное строение аниона этой соли.*
- г) Объясните, почему для синтеза ожидаемой фиолетово-розовой соли необходимо использовать насыщенные растворы при 0 °С. Запишите уравнение реакции соляной кислоты и мрамора. Объясните, зачем раствор питьевой соды дополнительно насыщают образующимся газом. Приведите необходимые уравнения реакций.*

## Задача 11-2

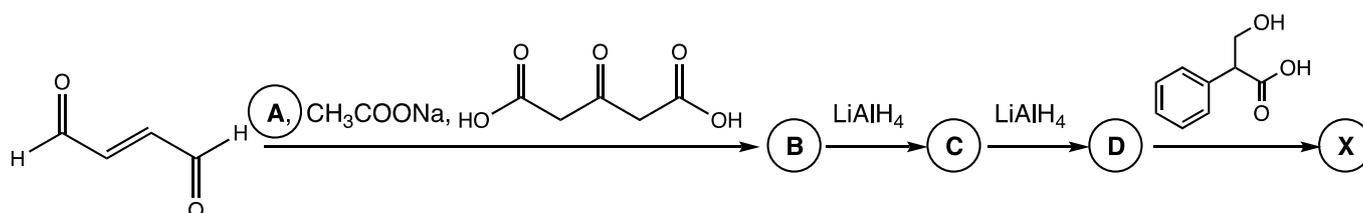
– Яды, конечно, обладают некоторой притягательностью...

Это нечто более утонченное, чем револьверная пуля  
или какой-нибудь подлый кинжал.

Агата Кристи

Ацетилхолин (АЦХ) – нейромедиатор, отвечающий за осуществление нервно-мышечной проводимости. Принцип его работы основывается на том, что его форма подходит к соответствующему рецептору на противоположной стороне синапса, точно, как ключ подходит к замку.

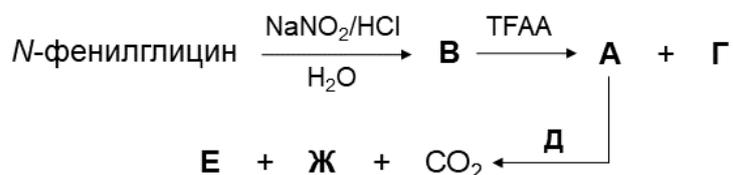
Например, АЦХ посылает сердцу команду замедлить ритм работы, в то время как замена его на вещество **X** не дает сердцу получить соответствующий сигнал и блокирует этот эффект. В таком случае частота сердечных сокращений постепенно увеличится и в конце концов достигнет 120 или даже 160 ударов в минуту. Сердцебиение станет не только очень частым, но и нерегулярным и может даже полностью прекратиться, приводя к сердечной недостаточности и смерти. Из-за усиленной работы сердца значительно повысится артериальное давление, что, в свою очередь, сможет вызвать проблемы с почками и нарушить функционирование головного мозга. Несмотря на проявляемые веществом **X** токсические свойства, его (*R*)-энантиомер продолжают использовать в медицинской практике, предварительно синтезируя согласно следующей схеме:



- Приведите структуру (*R*)-энантиомера вещества **X**, применяемого в медицине, укажите его тривиальное название.
- Установите реагент **A**, необходимый для синтеза промежуточного бициклического соединения **B**, если известно, что он может быть получен восстановлением соединения **L**. При сжигании соединения **L**, массой 6,1 г в атмосфере кислорода образуется: 2,24 дм<sup>3</sup> (н.у.) диоксида углерода, 1,223 дм<sup>3</sup> (стд.) азота и 2,7 г воды. Относительная плотность паров вещества **L** по гелию составляет 15,25.
- Растение Скополия японская (лат. *Scopolia japonica*), содержит в своей листовенной части (*S*)-энантиомер соединения **X**, обладающего ярко выраженными токсическими свойствами. Приведите структуру и тривиальное название (*S*)-энантиомера вещества **X**.

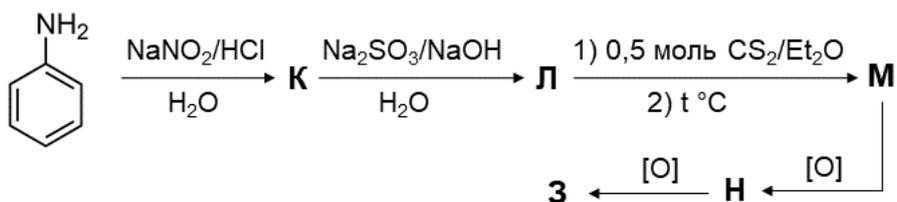
### Задача 11-3

Одним из мезоионных соединений, структуру которого впервые удалось установить достоверно, было соединение **А**. Получено оно было в университете Сиднея отсюда и получило свое название – сиднон. Первоначально считалось, что оно имеет бициклическую структуру **Б**, но позже было показано, что это пятичленный гетероцикл, строение которого невозможно описать без использования символов зарядов «+» и «-» на определенных атомах. При действии на вещество **В** ангидрида трифторуксусной кислоты образуются соединения **А** и **Г**; вещество **Г** представляет собой сильную органическую кислоту. Мезоионные соединения являются биполярными гетероциклическими соединениями, и многие из таких веществ вступают в реакции биполярного циклоприсоединения. Так продукт **А** довольно активно реагирует с этиловым эфиром пропиоловой кислоты (**Д**) с образованием продуктов **Е** и **Ж**, причем **Е** является основным.



- а) Приведите структурные формулы соединений **А**, **Б**, **В**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**; строение вещества **А** опишите с использованием всех возможных резонансных структур; объясните почему продукт **Е**, в отличие от продукта **Ж**, является основным.

История мезоионных соединений началась почти 150 лет назад с получения соединения **З**, синтез которого был впервые осуществлен Э. Фишером и Э. Бестхорном. Так же, как и в случае с сидноном, соединению **З** была приписана неверная структура **И**, имеющая в своем составе только фенильные заместители в качестве циклических фрагментов. Позже было доказано, что синтезированное соединение представляет собой пятичленный гетероцикл.



- б) Приведите структурные формулы соединений **З**, **И**, **К**, **Л**, **М**, **Н**. Для соединения **З** изобразите возможные резонансные структуры.

### Задача 11-4

Квас – известный всем традиционный напиток, который готовится из различных сортов муки или хлеба, воды и солода, и представляет собой продукт молочнокислого и отчасти спиртового брожения сахаристых веществ, образующихся из крахмала. Считается, что натуральный квас отлично утоляет жажду за счет кислого вкуса, обусловленного, в основном, присутствием молочной кислоты, а также содержит большое количество витаминов и ценных ферментов.

а) *Приведите химическую формулу молочной кислоты. Приведите структурные формулы и названия ее стереоизомеров. Запишите уравнения реакций молочнокислого и спиртового брожения глюкозы.*

Для приготовления 1 л кваса в домашних условиях использовали сырье, которое содержало глюкозу массой 22,64 г.

б) *Рассчитайте массовую долю спирта в получившемся напитке, если сжигание в избытке кислорода смеси молочной кислоты и спирта, которые могут образоваться при описанном брожении указанного количества глюкозы, приведет к образованию 15,87 дм<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (1 атм, 110 °С). В расчетах примите плотность кваса за 1 г/см<sup>3</sup>, а также считайте, что реакции брожения прошли количественно.*

в) *Рассчитайте pH полученного напитка, считая, что его кислотность обусловлена только молочной кислотой. Константа диссоциации молочной кислоты равна  $1,38 \cdot 10^{-4}$ .*

В промышленности, наряду с ферментативным способом получения, молочную кислоту производят синтетическим путем, основываясь на реакции ацетальдегида с циановодородом и последующим кислотным гидролизом образовавшегося вещества.

г) *Запишите схему промышленного синтеза молочной кислоты. Укажите, какой стереоизомер молочной кислоты получают в таком синтезе.*

Кислотный остаток молочной кислоты может выступать в качестве лиганда, образуя достаточно устойчивые комплексы с d-металлами, например, с никелем.

д) *Запишите химическую формулу комплексного соединения, образованного Ni<sup>2+</sup>, двумя кислотными остатками молочной кислоты и двумя молекулами воды. Назовите это комплексное соединение. Приведите пространственное строение комплексного иона. Укажите координационное число никеля в таком комплексе. Рассчитайте концентрацию никеля, остающегося несвязанным в комплекс в 1 М растворе в присутствии достаточного количества лигандов ( $K_{\text{нест}} = 3,16 \cdot 10^{-3}$ ).*

### Задача 11-5

Для установления качественного и количественного состава соединений на текущий момент существует огромное количество эффективных инструментальных методов. Например, метод атомно-эмиссионной спектроскопии позволяет определять в образцах содержание щелочных металлов. В данном методе регистрируется относительная интенсивность излучения ионов щелочного металла, которая прямо пропорциональна их содержанию в образце.

Если анализируемое вещество можно перевести в растворе в окрашенную форму, то для определения концентрации вещества в растворе удобно использовать спектрофотометрию – измерение оптической плотности окрашенного раствора. Величина оптической плотности также прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества в растворе.

Каждое из веществ **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д** имеет в своем составе фосфор, кислород и калий. Некоторые из этих пяти веществ в составе также имеют водород.

Для проведения исследования тщательно высушенные навески этих веществ растворяли в подкисленной дистиллированной воде в мерной колбе на 2 дм<sup>3</sup>. Массы навесок составляли 771,8 мг (вещество **А**), 840,0 мг (**Б**), 708,0 мг (**В**), 579,0 мг (**Г**), 852,6 мг (**Д**). Исследование с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии проводилось непосредственно с полученными растворами. В эксперименте для растворов были получены следующие значения относительной интенсивности излучения ионов калия: 81,51 (**А**), 60,70 (**Б**), 59,31 (**В**), 64,26 (**Г**), 62,95 (**Д**).

Для спектрофотометрического исследования проводилась дополнительная подготовка раствора с целью перевести определяемое вещество в окрашенное соединение. Из раствора, полученного растворением навески сухого вещества, отбирали аликвоту в 50 см<sup>3</sup> и разбавляли ее дистиллированной водой до метки в мерной колбе на 250 см<sup>3</sup>. К образцу полученного раствора добавляли необходимое количество раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, раствора аскорбиновой кислоты и разбавляли аммиачным буфером. После того, как окраска раствора полностью сформировалась, измеряли оптическую плотность раствора. Оптическая плотность растворов составила 0,4356 (**А**), 0,6501 (**Б**), 0,6325 (**В**), 0,3432 (**Г**), 0,6710 (**Д**).

Для интерпретации имеющихся экспериментальных данных необходимы сведения для вещества с известной химической формулой. Для этого использовалась навеска KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> массой 879,0 мг, подготовленная к исследованию аналогично навескам неизвестных веществ. Измеренная оптическая плотность для раствора KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> составила

0,6006. Полученное значение относительной интенсивности излучения ионов калия для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  равнялось 56,32.

а) *Рассчитайте концентрацию ( $\text{мг/дм}^3$ ) фосфора в растворе  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , подготовленном к атомно-эмиссионному анализу.*

б) *Укажите какую окраску имели растворы, подготовленные для измерения их оптической плотности. К какому классу веществ относится соединение, ответственное за формирование окраски? Для чего при подготовке этих растворов добавлялась аскорбиновая кислота?*

в) *Расчетом установите химические формулы соединений А, Б, В, Г и Д.*

г) *Приведите структурные формулы, названия и основность кислот, соответствующих соединениям А-Д.*