

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Минерал-цветок, крокус седого Урала»

"Цвет утренней зари, или Авроры. Желтовато-красный, состоящий из смеси багряно-красного и оранжевого... Этот цвет свойствен красной свинцовой руде из Сибири."

*А.Г. Вернер (1749-1817),
знаменитый немецкий геолог и минералог*

Березовские золотые рудники, находящиеся неподалеку от Екатеринбурга, прославились на весь мир как место первой находки минерала крокоита, образующего красивые красно-оранжевые полупрозрачные кристаллы с сильным алмазным блеском.

Первое научное описание «сибирского красного свинца» (так тогда назывался крокоит) сделал в 1766 г. И. Г. Леман. Для изучения химического состава он обрабатывал минерал азотной [реакция 1], серной [2] и соляной [3] кислотами. При этом наблюдался красно-оранжевый цвет раствора в первом и во втором случаях, и «изящнейший зеленый изумрудный цвет» в третьем. В первом случае минерал растворился полностью, а во втором и третьем остался «чистейший белый осадок».

В 1797 г. французский химик Луи Никола Вокелен установил, что крокоит содержит новый химический элемент. При кипячении растертого в желтый порошок минерала с углекислым калием [4], он получил белый осадок и желтый раствор, содержащий калиевую соль неизвестной тогда кислоты. Этот раствор давал красный осадок при добавлении к нему хлорноокислой ртути [5] и желтый осадок - при добавлении азотнокислого свинца [6]. Он заметил также, что при прибавлении солянокислого раствора хлористого олова желтый раствор становится зеленым [7].

Обработав минерал соляной кислотой [8], он отделил белый осадок, а образовавшийся красно-оранжевый раствор выпарил досуха, получив красные кристаллы. Смешав эти кристаллы с углем, он поместил их в графитовый тигель. После сильного нагревания [9] тигель оказался заполненным сеткой серых сросшихся металлических иголок, весивших приблизительно в 2 раза меньше, чем исходные красные кристаллы. Эти иголки и были новым металлом **М**, приоритет открытия которого принадлежит Вокелену.

С концентрированной серной и азотной кислотами **М** не реагирует, а в разбавленной соляной кислоте растворяется. Если это растворение проводить без доступа воздуха [10], то полученные растворы имеют сине-голубой цвет, а если на воздухе [11], то зеленый. Из зеленого раствора можно получить синий, если добавить к нему цинковой

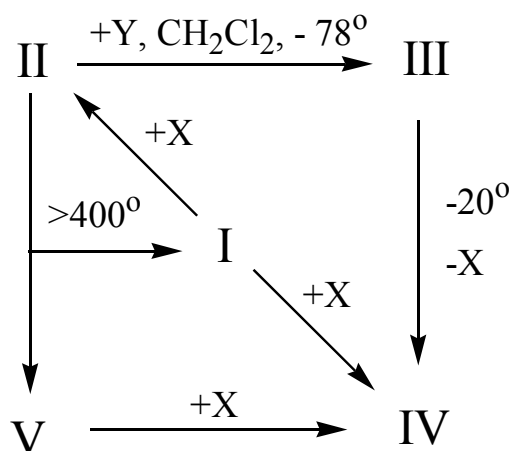
пыли [12]. При добавлении к зеленому раствору избытка щелочи [13] цвет раствора становится более ярким. Полученный ярко-зеленый раствор становится желтым, если добавить в него окислитель (например, бром) [14].

Задания.

1. Назовите металл, открытый Вокеленом. Что Вы знаете о происхождении его названия?
2. Установите состав крокоита ($\omega_M = 16,1\%$; $\omega_O = 19,8\%$) и дайте химическое название этому веществу.
3. Напишите уравнения реакций [1-14].
4. Как Вы думаете, кто из испытателей (Леман или Вокелен) растворял крокоит в значительно более концентрированной соляной кислоте? Поясните свой ответ.

Задача 11-2

Ниже приведена схема превращений веществ I – V, содержащих в своём составе элемент Z.



Сведения о бинарных соединениях II-V

	$\omega_Z(\%)$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$
II	56,36	23,8
III	30,10	-35,разл
IV	43,66	340
V	49,21	180, возг

1. Расшифруйте схему превращений. Определите неизвестные вещества X, Y, Z, I – V (обоснуйте ваш выбор) и напишите уравнения реакций (6 реакций).

2. Что представляет собой вещество I? Изобразите строение молекул из которых построены вещества – I – V.

3. Как обычно создается в лабораторных условиях температура, при которой происходит превращение II в III?

Задача 11-3

При нагревании легколетучего индивидуального соединения **A** в запаянной ампуле с иодистоводородной кислотой образовалась несмешивающаяся с водой жидкость **B**. Ее аккуратно отделили от всех непрореагировавших веществ, осушили и определили, что содержание иода в ней составляет 85.2 % по массе. Жидкость **B** прокипятили с избытком водного раствора гидрокарбоната калия до образования однородного раствора, из которого удалось полностью выделить жидкость **C**, не содержащую неорганических продуктов. При сжигании 773 мг жидкости **C** в избытке кислорода образовалось *только* 1,31 мг углекислого газа и 892 мг воды.

1. Установите молекулярную формулу вещества **A**.

2. Приведите структурную формулу соединения **A**. Каков состав жидкостей **B** и **C**? Напишите уравнения описанных в условии задания реакций.

3. Изобразите структурные формулы всех изомерных ароматических (но не гетероароматических) соединений состава C_7H_8O . Напишите уравнения реакций, которые могут происходить при взаимодействии этих соединений с иодистоводородной кислотой. Если с каким-либо изомером при этом никаких изменений происходить не будет, отметьте это.

Считайте, что все реакции протекают на 100%, а продукты выделяются количественно.

Задача 11-4

Задача 11-4

В 2013 году исполнилось 240 лет с момента открытия мочевины французским химиком Илером Мареном Руэлем. Позже, через 55 лет, ученику Берцелиуса Фридриху Вёлеру впервые удалось синтезировать мочевину из неорганических веществ, тем самым поколебав виталистическое учение, господствовавшее в химии в первой половине XIX века. Мочевина – стабильное природное соединение. Однако она медленно гидролизуеться в водных растворах при комнатной температуре и нейтральном значении pH.

1. Запишите уравнение гидролиза мочевины при нормальных условиях.

В живых организмах гидролиз мочевины катализирует фермент уреазы. В таблице приведены данные о количестве продукта гидролиза в определенный момент времени с начала реакции.

Время, мин	0	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	20	50	150
С продукта, М (-ферм)	0	$3,38 \cdot 10^{-14}$	$3,37 \cdot 10^{-13}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
С продукта, М (+ферм)	0	0,197	0,722	0,76	0,76	0,76

(верхняя строчка – без фермента, нижняя строчка – в присутствии уреазы)

2. Исходя из данных по накоплению продукта, приведенных в таблице, определите:

а) константу скорости реакции гидролиза мочевины (исходная концентрация 0,38 М) в отсутствие и присутствии уреазы при комнатной температуре (300 К) и pH 7;

б) время полупревращения (то есть время, в течение которого реакция пройдет на 50%) для ферментативной и самопроизвольной реакции.

в) продукт реакции, данные для которого приведены в таблице.

Мочевина – крупнотоннажный продукт, в основном используется как азотное удобрение. В промышленности мочевины синтезируют из аммиака и углекислого газа. При этом возникает проблема очистки сточных вод от остаточных количеств мочевины. Скорость самопроизвольного гидролиза недостаточна для технологического процесса, и одним из путей увеличения скорости является добавление катализатора, например ZrO_2 или TiO_2 . Реакция идет при нагревании, с промежуточной изомеризацией мочевины и образованием тех же конечных продуктов, что и при самопроизвольном гидролизе.

3. а) Запишите поэтапно уравнения реакций синтеза мочевины, используемого в промышленности.

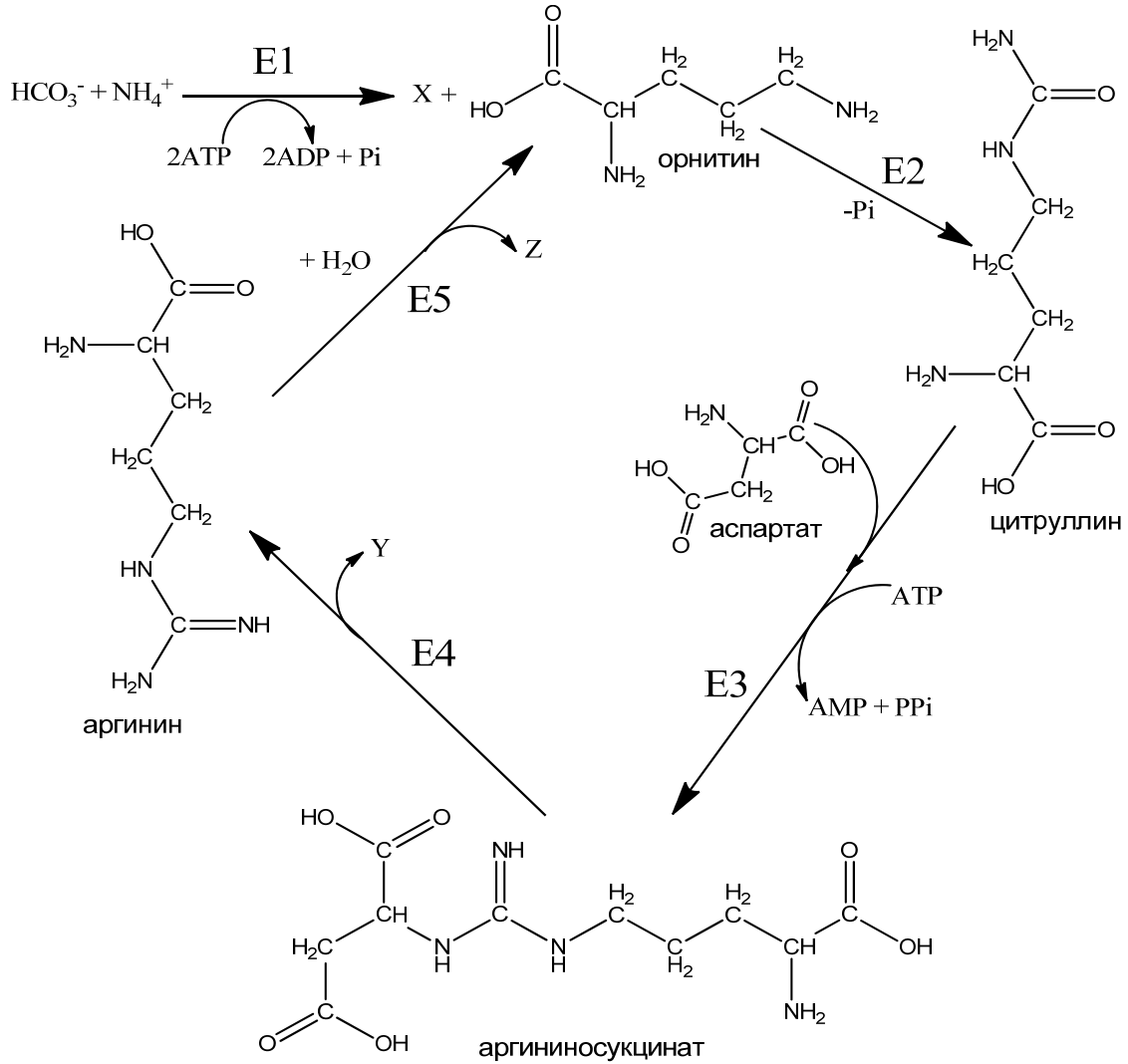
б) Запишите уравнения реакций гидролиза мочевины при нагревании в присутствии катализатора.

в) Рассчитайте, как изменяется энергия активации каталитической реакции по сравнению с некаталитической, если константа скорости меняется на 6 порядков, а

предэкспоненциальные множители одинаковые. Уравнение Аррениуса $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
 $T = 300K$.

Мочевина в организме большинства млекопитающих, включая человека, получается в результате работы ферментов орнитинового цикла (цикл Кребса-Хензелейта). Данный цикл представляет собой последовательность ферментативных реакций, в результате которых происходит ассимиляция NH_3 (в виде NH_4^+) и синтез

мочевины, которая выводится из организма. Орнитиновый цикл включает пять реакций, каждая из которых катализируется отдельным ферментом (E1-E5). Ниже приведена схема превращений, происходящих в орнитиновом цикле. Pi – остаток фосфорной кислоты.



4. а) Изобразите структуры веществ **X**, **Y**, **Z**.

б) Из какой из исходных молекул берется углерод, который входит в состав мочевины?

5. Для определения мочевины в физиологических жидкостях длительное время использовался диацетилмонооксим, который в кислом водном растворе с мочевиной образует окрашенное соединение, содержащее гетероцикл. Процесс протекает в две стадии. Запишите уравнения происходящих реакций.

Задача 11-5

Борьба с вирусом

В лаборатории исследовали кинетику двух сложных реакций:

1) последовательных: $A \rightarrow B \rightarrow D$;

2) параллельных: $A \rightarrow B, A \rightarrow D$.

Известно, что каждая стадия имеет первый порядок, константы скорости могут различаться.

В компьютер, хранящий результаты экспериментов, попал вирус и уничтожил часть данных. Неизвестно даже, к какому опыту какая таблица относится. Восстановите кинетические данные, заполнив все пустые места в сохранившихся таблицах. Укажите, какому механизму соответствует каждая таблица. Определите период полураспада вещества А в каждом случае.

Напомним, что в элементарной реакции первого порядка $A \rightarrow P$ зависимость концентрации реагента от времени имеет вид: $\ln c_A(t) = \ln c_A(0) - kt$. Такая же зависимость выполняется и в том случае, если А вступает в параллельные реакции первого порядка.

Разумеется, **решение надо аргументировать, хотя бы кратко – с помощью расчётов и/или качественных соображений**. Если не сможете заполнить все таблицы, постарайтесь восстановить хотя бы часть данных.

Механизм:						
t , мин	0	10	20	30	∞	
$c(A)$, М	1		0,25			
$c(B)$, М	0	0,3			0,6	
$c(D)$, М	0		0,3			

Механизм:						
t , мин	0	10	20	30	∞	
$c(A)$, М	1	0,25				
$c(B)$, М	0		0,375			
$c(D)$, М	0	0,25		0,766		