

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

## Задача 10-1.

«Зелинский изобрел иприт, потом ему стало стыдно, и он изобрел противогаз»  
Из ответа школьника на Всесоюзной олимпиаде по химии 1951 г.

«Уже в начале июня 1915 г в заседании Санитарно-технического отдела Русского технического общества мы впервые обратили внимание на возможность применения угля как среды, пригодной для адсорбции всех газов. Для угля как поглотителя безразличен химический характер (кислый, средний, щелочной) адсорбируемых им газов. ... В сильно развитом капиллярном строении древесного угля можно видеть одно из главных условий, определяющих его большую поглотительную способность... Для целей противогазовой борьбы крайне желательно было, применяя уголь, повысить его активность в отношении синильной кислоты, фосгена, хлора. Нам удалось этого достигнуть, покрывая искусственно поверхность пор активированного угля тонкой пленкой окиси и закиси  $X$ . После пропускания паров синильной кислоты через такой специально активированный уголь на поверхности последнего заметно образование ... **лазури (1)**. Искусственное введение в недра углистой массы окислов  $X$  оказывает полезное влияние и на адсорбцию углем хлора и фосгена в том смысле, что окисды  $X$  связывают ..... **газ (У)**, всегда образующийся в результате химической реакции хлора и фосгена на уголь, содержащий влагу **(2)**.» (Н.Д. Зелинский. Избранные труды. М. 1968).

Продолжая исследования активированного угля в процессах органического синтеза, Н.Д.Зелинский пишет:

....«Невольно задаешь себе вопрос: сможет ли синтетическое получение **(Z)** из **(W)** **(3)** иметь какое-либо значение в техническом производстве, хотя бы в будущем? Ответ на этот вопрос сможет дать только далекое от нас будущее, когда быть может выгоднее станет ароматические углеводороды получать не из каменноугольной смолы, а исходя непосредственно из угля, через **(Q)**, и классический в истории химии синтез Бертелло» (Там же. В тексте, естественно, приведены соответствующие названия)

1. Принимая, «что элементы древесной массы состоят из отдельных сетчато-связанных между собой ячеек (**кубических пор**), которые прочно удерживают принаикающие в них частицы газов, **оцените величину ( $m^2$ ) поверхности 100 г угля при допущении, что объем ячеек угля соизмеряется кубическим микроном  $\mu^3$ , и, принимая, что 1г угля в среднем занимает 2,5 мл**» (Н.Д. Зелинский. Избранные труды. М. 1968).

Курсив автора задачи.

2. Определите  $X$  и  $У$ . Каково название лазури? Напишите уравнения реакций 1, 2 и взаимодействия оксидов  $X$  с газом  $У$ .

В современных изолирующих противогазах, основанных на химически связанном кислороде, используют принцип «маятникового дыхания». При выдохе воздух, содержащий избыток паров воды и углекислого газа, поступает в регенеративный патрон, содержащий кислородсодержащие соединения, выделяющие кислород в результате связывания паров воды и углекислого газа. Какие вещества могут использоваться в патроне изолирующего противогаза? Напишите уравнения реакций связывания паров воды и углекислого газа.

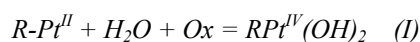
3. Определите **Z, W, Q** напишите уравнения реакций получения **Q** из угля, **W** из **Q** и превращения (3). Почему в реакции (3) используют активированный уголь?

### Задача 10-2.

*Титровали веселились, подсчитали-прослезились.*

*А.А.Гринберг*

«Доказательство того, что зеленая соль Магнуса, имеющая эмпирический состав  $Pt(NH_3)_2Cl_2$ , имеет строение  $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ , состояло, во-первых, в том, что эта соль может быть получена путем обменного разложения  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  с  $K_2[PtCl_4]$  (реакция 1), а, во-вторых, в том, что эта соль при действии азотносеребряной соли претерпевает превращение по уравнению (2). Своеобразные свойства солей типа Магнуса, а именно аномальные окраски и крайне малая растворимость в индивидуальных растворителях все же оставляли почву для сомнений в справедливости этих формул. ...Нами был разработан совершенно новый метод определения строения координационных полимеров. Метод этот основан на открытой нами реакции окисления соединений двухвалентной платины перманганатом калия по схеме



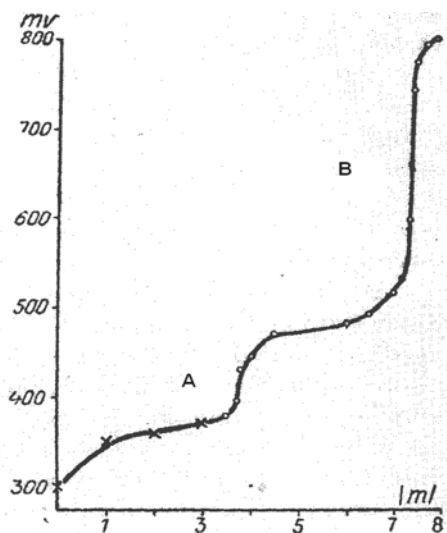
где R – совокупность радикалов, координированных около иона двухвалентной платины.»

(Труды Юбилейного Менделеевского Съезда. Доклад проф. А.А. Гринберга. М., Л.1936).

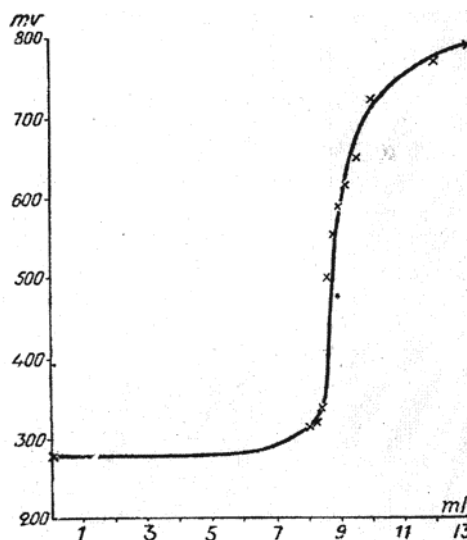
Эта реакция (I) легла в основу использования метода потенциометрического титрования<sup>(1)</sup>

для определения платины в присутствии ряда других благородных и неблагородных металлов.<sup>(1)</sup>(Метод основан на зависимости электродного потенциала от концентрации компонентов реакции.

В этом методе регистрируют изменение потенциала электрода в процессе титрования исследуемого раствора стандартным раствором реагента). «Оказалось, что различные комплексные ионы двухвалентной платины окисляются с неодинаковой легкостью в зависимости от природы координированных групп. Это значит, что окислительные потенциалы системы (I) сильно зависят от природы координированных радикалов R. Если, например, потенциометрически титровать  $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$   $KMnO_4$  или  $KBrO_3$  (3), то на кривой титрования (фиг.1) обнаруживаются два скачка (А и Б), из которых один отвечает 50% содержания в соединении платины, или окончанию титрования иона  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ , а второй окончанию титрования иона  $[Pt(CN)_4]^-$ . (Объемы реагента, пошедшие на титрование  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$  и  $[Pt(CN)_4]^-$  одинаковы, т.е.  $V_1:V_2 = 1:1$ ). На кривой потенциометрического титрования мономера имеется один скачек, отвечающий всей заключающейся в соединении платине (фиг.2)»



Фиг. 1. Потенциометрическая кривая титрования соли  $[Pt(NH_3)_4]_2 [Pt(CN)_4]_2$  (димер).

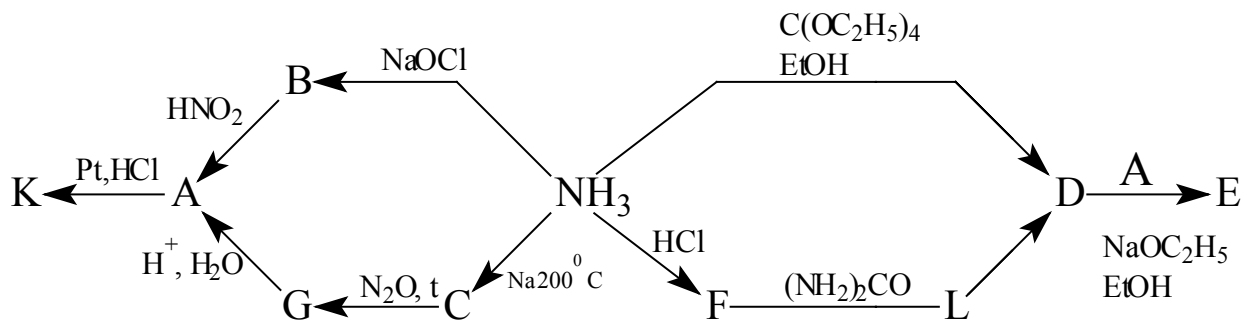


Фиг. 2. Потенциометрическая кривая титрования соли  $[Pt(NH_3)_4] [Pt(CN)_4]$  (мономер).

1. Напишите уравнения реакций *1* и *2*
2. Напишите уравнения реакций окисления комплексных ионов перманганатом калия (*реакция 3*) и соотнесите их с скачками потенциалов А и Б на рис.1. Ответ обоснуйте.
3. Примером координационных полимеров является также соль Воклена. Если аммиак *порциями (дозировано)* добавлять к тетрахлорпалладиевой кислоте, то при этом образуется красный осадок (**X**, *реакция 4*). Если *сразу же* добавить избыток аммиака, образуется желтый осадок (**Y**, *реакция 5*). Напишите уравнения реакций *4* и *5*, если на кривой потенциометрического титрования соли **Y** перманганатом калия имеется только один скачок потенциала, а соли **X** – 2 скачка потенциала. Назовите соединения, образующиеся в реакциях *4* и *5*.
4. Изобразите график потенциометрического титрования соли  $[Pt(NH_3)_3Cl]_2[PtCl_4]$  и укажите соотношение объемов, пошедшее на титрование ионов ( $V_1:V_2$ )
5. Укажите состав и изобразите строение соли Пейроне.

**Задача 10-3.**

Дана цепочка превращений



Вещество **D** ( $t_{\text{пл}} = 50^\circ\text{C}$ ) – достаточно сильное органическое основание (титруется растворами кислот аналогично щелочам). При взаимодействии **A** и **D** в водном растворе может быть получено вещество **E**. Одну из двух навесок вещества **E** массой 0,612 г сожгли в замкнутом сосуде в необходимом количестве кислорода. После приведения к н.у. смесь газов ( $M_{\text{ср}} = 32$  г/моль) была не полностью поглощена раствором щелочи. Вторую такую же навеску вещества **E** растворили в воде с образованием 210 г раствора ( $d_{\text{р-ра}} = 1,05$  г/мл,  $\text{p}K_{\text{a}(\text{в-ва A})} = 4,72$ ) после чего pH раствора составил 8,6. ( $\text{p}K_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$ , где  $K_{\text{a}}$  – константа диссоциации кислоты)

1. Определить вещество **E**, если известно, что его молярная масса не превышает 200 г/моль.
2. Определите вещества **A-L** в приведенной цепочке превращений и напишите уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакции сгорания вещества **E** и взаимодействия **A** с платиной в присутствии концентрированной соляной кислоты.

#### Задача 10-4.

##### Муравьиные бега

*«Денатурация (иск. лат. denaturare лишать природных свойств) – изменение естественных свойств белков при изменении физ. и хим. условий среды.»*

*«Митохондрии (греч. mitos нить + chondros зернышко, крупинка) – один из видов постоянных внутриклеточных органоидов в форме зерен, палочек, нитей, образованных двумя мембранами; м. содержат многие ферменты и участвуют в процессах клеточного дыхания, преобразования энергии и биосинтеза белка.»*

*Словарь иностранных слов*

*«АТФ – богатое энергией соединение – нуклеотид»*

*Энциклопедия для детей «Аванта+», том «Биология»*

В 2000 году группа сотрудников факультета биохимии и фармацевтики университета г. Росарио (Аргентина) опубликовала результаты захватывающих экспериментов: они измеряли среднюю скорость бега рыжих муравьев *Solenopsis* на дистанции 30 см при разной температуре окружающего воздуха (опыты проводили в феврале и июне, то есть, как написали авторы в своей статье, «в конце лета и осенью», когда температура изменялась от 32 до 9°C). Предполагается, что скорость бега муравья  $v$ , как и других жизненных процессов, подчиняется уравнению Аррениуса:  $\ln v = \ln A - E_a/RT$ , где  $A$  – константа,  $E_a$  – энергия активации,  $R = 8,31$  Дж моль<sup>-1</sup>К<sup>-1</sup>.

Вопросы.

1. Почему скорость муравьев зависит от температуры воздуха?

2. При какой температуре происходит изменение механизма биохимических процессов в муравьях?

3. Определите энергию активации для каждого механизма.

4. При какой температуре скорость муравьев достигнет 3,5 см/с?

5. Выберите наиболее разумное предположение о причинах смены биохимического механизма при изменении температуры (этот выбор следует обосновать):

- 1) в организме муравьев при повышении температуры происходит обратимая денатурация белка;
- 2) при изменении температуры происходит обратимый фазовый переход в жироподобном бислое мембран митохондрий;
- 3) при повышении температуры ускоряется реакция гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ), которая снабжает мышцы энергией.

Указание: задания 2, 3 и 4 следует решать с помощью графика.

Результаты опытов:

$t, ^\circ\text{C}$	31,8	27,3	26,4	25,6	25,5	22,0	21,1	17,5	15,2	13,5
$v, \text{см с}^{-1}$	2,61	2,12	1,80	1,71	1,59	1,72	1,13	1,05	0,89	0,74
$\ln v$	0,96	0,75	0,59	0,54	0,46	0,46	0,12	0,05	-0,12	-0,30

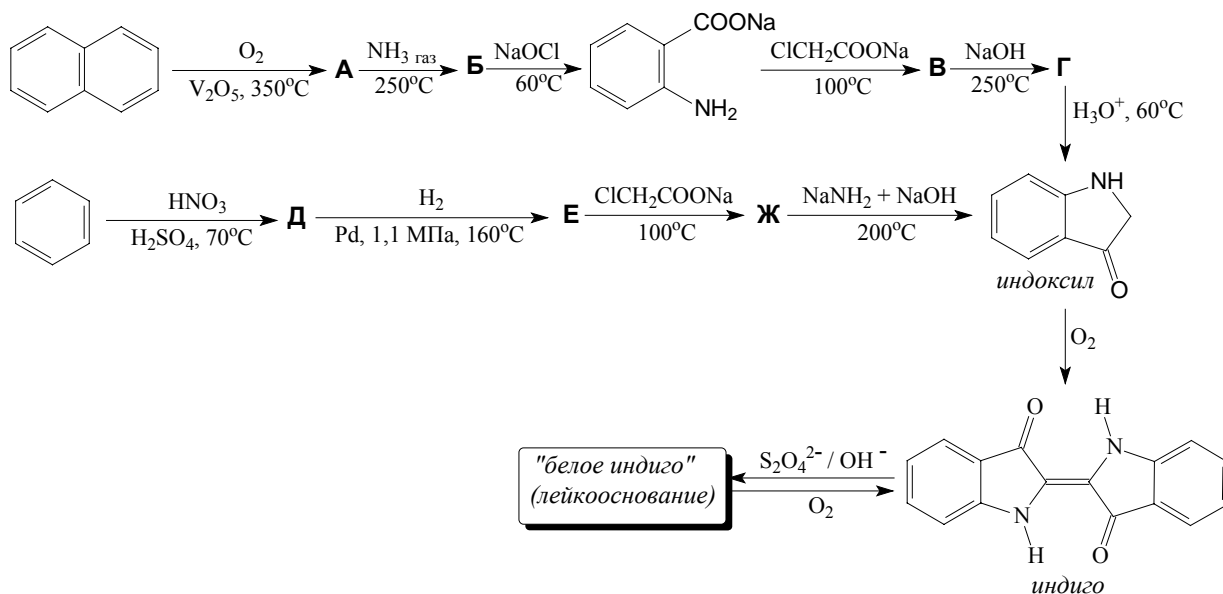
$t, ^\circ\text{C}$	13,4	12,6	12,0	11,5	9,5
$v, \text{см с}^{-1}$	0,61	0,62	0,46	0,42	0,38
$\ln v$	-0,49	-0,48	-0,78	-0,87	-0,97

### Задача 10-5.

Одной из наиболее знаменитых текстильных красок является индиго, которое было известно еще в Древнем Египте. По чистоте цвета с ним могли соперничать только синие лучи солнечного спектра. Ранее этот краситель был чрезвычайно дорогим, поскольку получали его из растительного сырья – восточноазиатских растений рода *Indigofera*. Владельцы текстильных предприятий не скупались на расходы, чтобы приобрести эту королевскую краску.

Для окрашивания ткани с помощью индиго используют кубовое крашение, современный вариант которого сводится к следующему. Краситель восстанавливают, например, дитионитом натрия в щелочной среде в белое индиго (лейкооснование). После этого ткань вываривают в полученном растворе и дают белому индиго окислиться на воздухе.

В настоящее время преобладающую часть всего потребляемого индиго получают синтетически. Ниже приведены две промышленные схемы синтеза индоксила, при окислении водного раствора которого кислородом воздуха образуется осадок практически нерастворимого в воде индиго:



(В настоящее время индоксил преимущественно получают из бензола)

1. Приведите структурные формулы соединений **А** – **З**.
2. Возможно ли проявление геометрической изомерии в молекуле индиго? Если да, изобразите структурные формулы изомеров.
3. Как Вы думаете, почему для крашения тканей с помощью индиго используют кубовое крашение, а не непосредственную обработку ткани этим красителем? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе описанного выше процесса кубового крашения (с указанием всех продуктов и структурной формулы белого индиго).

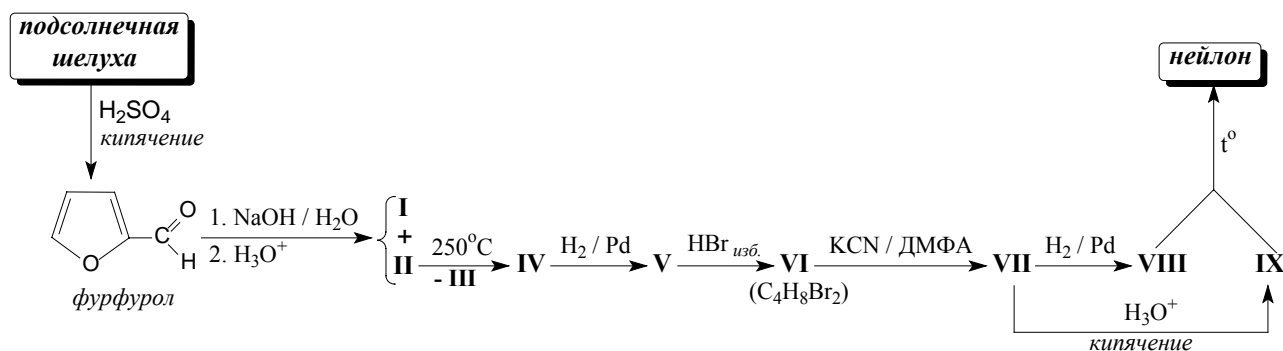
### Задача 10-6.

"Имея в виду какое-либо предприятие,  
 помысли, точно ли оно тебе удастся..."  
 Козьма Прутков, "Мысли и афоризмы"

Жадный предприниматель из российской глубинки Иван Иванович Жмоткин, заведовавший производством подсолнечного масла, решил открыть цех по переработке лузги, остающейся в больших количествах на заводе. Для этого он обратился к некоему химику из города *Н*. Анатолию Анатольевичу Хитромудрову с предложением за небольшую плату придумать способ переработки подсолнечной шелухи в продукты, необходимые для народного хозяйства. Химик, немного поразмыслив, ответил: "При кипячении подсолнечной лузги с раствором серной кислоты отгоняется *фурфурол* – жидкость с запахом свежееспе-

ченного хлеба. В условиях реакции Канниццаро (взаимодействие с водным раствором щелочи) с последующим подкислением реакционной смеси фурфурол превращается в спирт **I** и кислоту **II**. Нагревание этой кислоты до 250°C приводит к выделению газа **III**, вызывающего помутнение баритовой воды, и образованию вещества **IV**, гидрированием которого на палладиевом катализаторе получают широко используемый растворитель **V**. При взаимодействии **V** с избытком раствора бромистоводородной кислоты образуется дибромид **VI** (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>), который обработкой цианистым калием в диметилформамиде можно превратить в соединение **VII**. Восстановлением **VII** водородом на палладиевом катализаторе получают соединение **VIII**, а в результате кислотного гидролиза **VII** образуется кислота **IX**. Совместной поликонденсацией соединений **VIII** и **IX** получают удивительный полимер нейлон”.

За расшифровку упомянутых соединений Хитромудров попросил доплатить Жмоткина, но предприниматель решил, что ему вполне достаточно сказанного химиком, схематично все записал в блокнот и уехал восвояси.



Все персонажи и сюжет задачи вымышлены, сходство с реальными людьми – случайное совпадение.

1. Какие соединения придется расшифровать Жмоткину (приведите структурные формулы и названия соединений **I** – **IX** и структурную формулу элементарного звена нейлона)?
2. Напишите *полные уравнения* реакций превращения фурфурола в нейлон, приведенных на схеме.