

Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!

Указание: а) при расчетах значения атомных масс следует округлять до целых, кроме хлора ($A_r(\text{Cl}) = 35,5$), б) в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

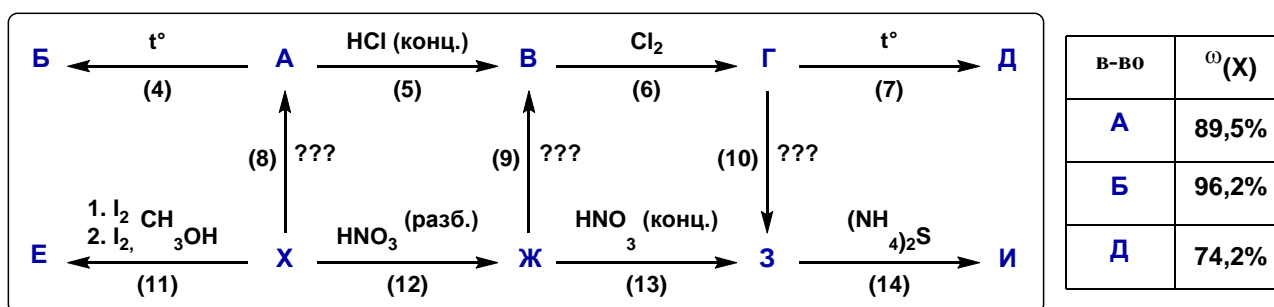
Задача 1. Вещество V_1 получают путем взаимодействия бинарного соединения V_2 с простым веществом V_3 при температуре $2000\text{ }^\circ\text{C}$ (*р-ция 1*). В промышленности вещество V_3 получают путем криогенной ректификации воздуха. Если вещество V_1 получать из соли V_4 и простых веществ V_3 и V_5 , то температуру синтеза удастся снизить до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (*р-ция 2*). При гидролизе вещества V_1 горячей водой образуется щелочь V_6 и вещество V_7 широко применяемое в качестве удобрения (*р-ция 3*). При гидролизе соединения V_1 перегретым водяным паром образуется соль V_4 и газ V_8 (*р-ция 4*). Раньше данная реакция использовалась для промышленного получения газа V_8 . Получить соединение V_1 из соли V_4 можно и другим способом. Сначала соль V_4 разлагают при нагревании на оксиды V_9 и V_{10} (*р-ция 5*). Затем оксид V_9 сплавляют с соединением V_7 с образованием соли V_{11} , газа V_8 и воды (*р-ция 6*). При нагревании соли V_{11} образуется соединение V_1 и газ V_{10} (*р-ция 7*), вызывающий помутнение раствора V_6 (*р-ция 8*).

1. Определите неизвестные вещества $V_1 - V_{11}$.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 8.
3. Как сейчас в промышленности получают газ V_8 ?

Задача 2. В конце XX века английский ученый при исследовании пыли с сернокислотных производств решил воспользоваться новым для того времени аналитическим методом – спектральным анализом. В спектре он обнаружил новую линию, которую нельзя было приписать ни одному из известных на тот момент элементов. Так был открыт элемент X.

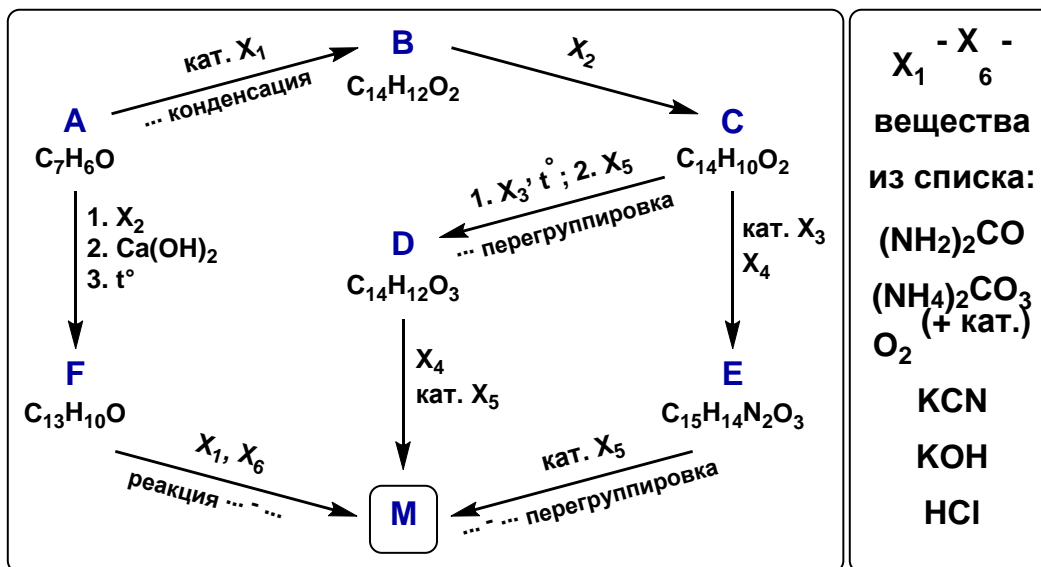
Об элементе X в то время говорили как об элементе редком и рассеянном, однако X не так уж редок. Найдены даже его собственные минералы, например, *минерал Y*, при обжиге 100 г которого в избытке кислорода, с последующим длительным выдерживаем твердых продуктов обжига в избытке кислорода, образуется твердый остаток такой же массы, а также некоторый газ объемом 13,06 л (н.у.) (*р-ция 1*). При этом если газообразный продукт обжига пропустить через нагретый оксид ванадия (V) с избытком кислорода, образуется другое соединение (*р-ция 2*), конденсирующееся в циклический тример при охлаждении (*р-ция 3*).

Ниже представлена схема превращений веществ А-И, в состав каждого из которых входит элемент X, в круглых скобках указаны номера реакций.



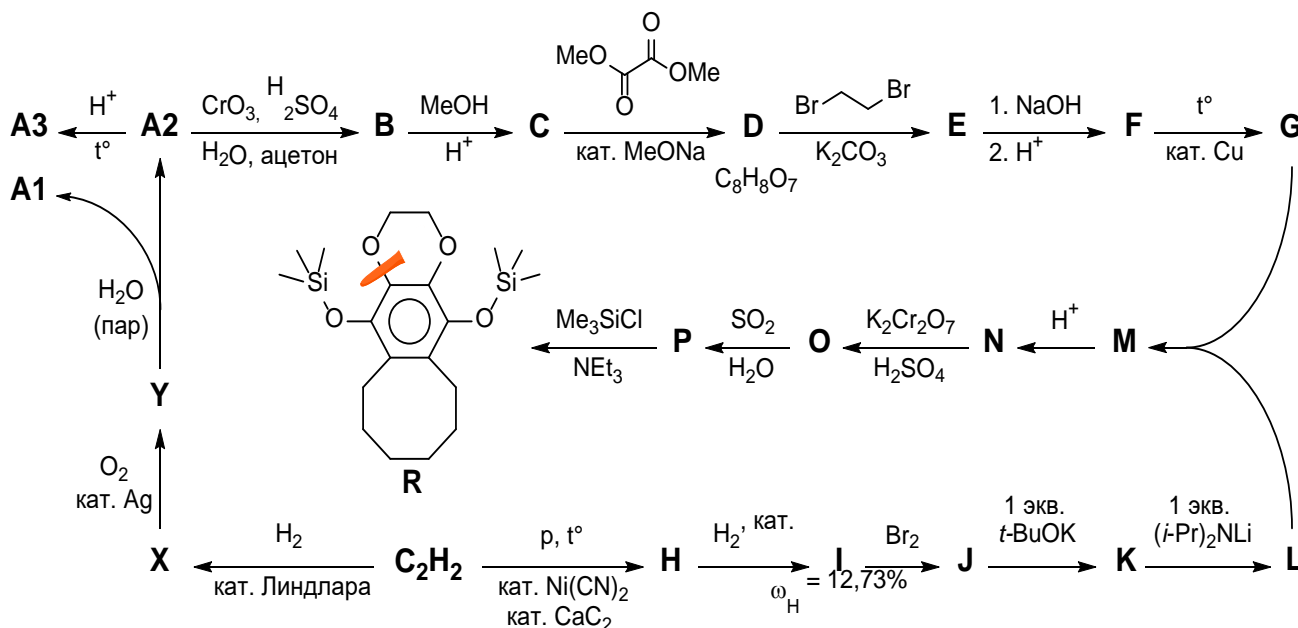
1. Определите элемент X, формулу *минерала Y*, *ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнения реакций 1 – 3.*
2. *Расшифруйте цепочку превращений, запишите формулы соединений А-И.*
3. Напишите уравнения реакций 4 – 14. На месте знаков «???» в реакциях 8 – 10 предложите реагенты для их протекания (и условия, где это возможно).

Задача 3. Лекарственный препарат **М** применяется для лечения нескольких заболеваний, влияет на транспорт ионов через мембраны нервных клеток. Структура **М** содержит гетероциклический фрагмент. На схеме представлены подходы к синтезу **М** из соединения **А**. Реагенты или катализаторы реакций зашифрованы обозначениями **X₁-X₆**, при этом под каждым соединением **X** подразумевается одно вещество из списка на схеме. Также зашифрованы названия реакций, каждое «...» означает одно слово в названии реакции.



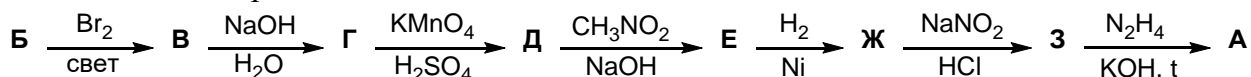
1. Определите неизвестные вещества **A-F** и **M** и приведите их структурные формулы.
2. Сопоставьте реагенты/катализаторы **X₁-X₆** и вещества из списка.

Задача 4. На схеме представлен синтез забавного соединения **R**, напоминающего снеговика. В цепочке превращений участвуют соединения **X, Y, A1, A2, A3**, являющиеся продуктами крупнотоннажного органического синтеза. Соединение **A2** является побочным продуктом при получении **A1** в промышленном процессе газовой гидратации **Y**. Вещество **A3** используется как органический растворитель, образуется при кислотной обработке **A2**. Дополнительно известно, что структура **A3** является фрагментом соединения **R**, а вещество **D** содержит ароматический гетероциклический фрагмент.



Определите структурные формулы веществ **X, Y, A1, A2, A3, B – P** (всего 20 веществ).

Задача 5. Теплота сгорания некоторого циклоалкана **А** составляет 2933 кДж/моль. Получить незамещенный циклоалкан **А** можно из циклоалкана **Б** с помощью следующей последовательности реакций:



1. Определите брутто-формулу соединения **А**, ответ подтвердите расчетом.
2. Расшифруйте цепочку превращений. Приведите структурные формулы **А–З**.
3. Напишите уравнения всех реакций на схеме.
4. Рассчитайте теплоту сгорания соединения **З**.

При расчетах все вещества считайте газами и используйте следующие значения энергий связи:

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
C–C	348	C–O	344	O–H	460
C–H	414	C=O	708	O=O	494

Задача 6. Определение нитрат-ионов в различных объектах является одной из распространенных задач аналитических лабораторий. Содержание нитратов можно определить с помощью ионселективных электродов (ИСЭ).

ИСЭ содержат внутренний раствор с электролитом определенной концентрации и полупроницаемую мембрану. Мембрана состоит из вещества, участвующего в равновесии как с внутренним, так и с внешним раствором электролита. В случае нитрат-селективных электродов в качестве одного из компонентов мембраны используют соли, которые можно записать в виде R^+NO_3^- .

В результате установления равновесия в растворе на границе раздела фаз возникает равновесный потенциал E , который связан с концентрацией ионов анализируемого раствора.

При анализе растворов, содержащих только определяемый ион, потенциал ИСЭ линейно зависит от $\lg C$ и описывается уравнением Нернста:

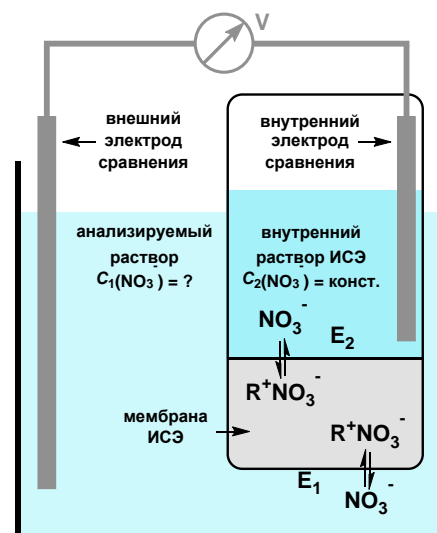
$$E = \text{const} + \frac{2,303RT}{Z_A F} \lg C_A$$

где const – постоянная для данного электрода величина; $R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора в Кельвинах; Z_A – заряд определяемого иона с учетом знака; $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея; C_A – концентрация определяемого иона.

При определении концентрации интересующего иона в растворах, содержащих мешающие ионы, может наблюдаться искажение результатов анализа. При высоких концентрациях определяемого иона (в так называемой Нернстовской области) взаимодействие ИСЭ с мешающими ионами не вносит существенный вклад в значение потенциала. При низких концентрациях определяемого иона данное взаимодействие существенно искажает результаты анализа. В таком случае зависимость потенциала от концентрации можно описать уравнением Никольского:

$$E = \text{const} + \frac{2,303RT}{Z_A F} \lg(C_A + k_{A/B} \cdot C_B^{\frac{Z_A}{Z_B}})$$

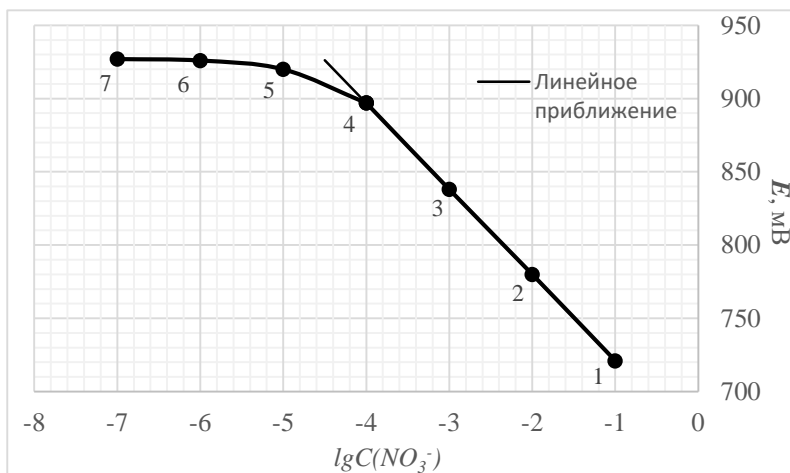
где $k_{A/B}$ – коэффициент селективности, отражает влияние мешающих ионов **В** на потенциал электрода, селективного к ионам **А**; C_B – концентрация постороннего иона; Z_B – заряд постороннего иона с учетом знака.



Для оценки коэффициента селективности используют метод постоянной концентрации мешающего иона (метод смешанных растворов). В ходе этого метода готовят модельные растворы с одинаковой концентрацией мешающих ионов. С понижением концентрации нитрат-ионов потенциал электрода все в большей степени будет определяться концентрацией мешающих хлорид-ионов. При очень низкой концентрации нитрат-ионов потенциал электрода будет определяться только концентрацией хлорид-ионов.

Для определения зависимости потенциала E нитрат-селективного электрода от концентрации нитрат-ионов и коэффициента селективности $k_{NO_3^-/Cl^-}$ провели анализ семи модельных растворов нитрата калия в 0,1М растворе хлорида калия. Экспериментальные данные приведены в таблице и на графике в координатах E от $lgC_{NO_3^-}$.

№	$C_{NO_3^-}, M$	$lgC_{NO_3^-}$	$E, мВ$
1	10^{-1}	-1	721
2	10^{-2}	-2	780
3	10^{-3}	-3	838
4	10^{-4}	-4	897
5	10^{-5}	-5	920
6	10^{-6}	-6	926
7	10^{-7}	-7	927



1. По данным в таблице и на графике определите наименьшую концентрацию NO_3^- , соответствующую Нернстовской области.
2. Для Нернстовской области, исходя из экспериментальных данных, определите линейный коэффициент $\frac{2,303RT}{Z_{AF}}$ и рассчитайте температуру раствора в эксперименте в градусах Цельсия.
3. Используя экспериментальные данные, найдите значение $const$ для данного электрода. Какую размерность будет иметь данная величина?
4. Потенциал нитрат-селективного электрода в некотором анализируемом растворе равен 832 мВ. Рассчитайте концентрацию нитрат-ионов в мг/л в этом растворе.
5. На примере мешающих хлорид-ионов запишите равновесие, происходящее с мембраной нитрат-селективного электрода, в результате которого наблюдается отклонение потенциала от линейной функции.
6. Найдите величину коэффициента селективности $k_{NO_3^-/Cl^-}$ для этого электрода.
7. В лабораторию для анализа поступил образец хлорида калия классификации «химически чистый». Для определения содержания нитратов навеску образца массой 373 мг растворили в воде, довели объем раствора до 50,0 мл, провели измерение потенциала. Затем к этому раствору добавили 10,0 мл $1,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора KNO_3 , потенциал изменился на 3,91 мВ. Определите массовое содержание нитратов в образце.