**Задание 1.** «Гений, миллиардер, филантроп».

«– Когда ты успел стать экспертом в области ядерной физики?
– Вчера.»

Диалог Тони Старка и агента Хилл.

Тони Старк по праву считается одним из самых ярких персонажей вселенной Marvel. История о молодом бизнесмене, показанная на больших экранах в 2008 г., начиналась драматично: владельца крупнейшей компании по производству оружия «Stark Industries» серьезно ранили и захватили в плен в Афганистане. Всё могло бы закончиться трагично, если бы миллионер не обладал выдающимися интеллектуальными способностями. За короткий промежуток времени Старк собрал уникальный боевой костюм, который позволил ему одержать победу над захватчиками и сбежать.



Для энергообеспечения уникального костюма «Mark I» Старк собрал небольшой реактор, основой которого являлся металл **A**. В условиях заточения единственным источником **A** был сердечник ракеты «Stark Industries», содержащий 0,15 г **A**. Для сбора реактора Старк и его помощник извлекли весь металл **A** из сердечников 12 ракет.

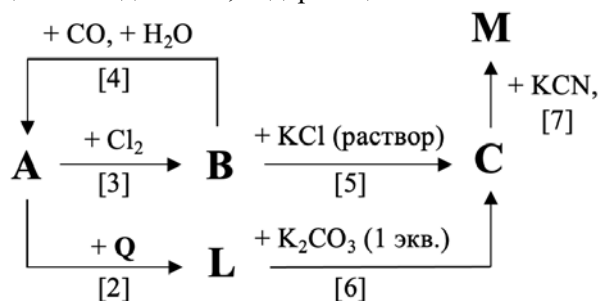
Металл **A** является одним из наиболее редких элементов, встречающихся в земной коре. Отметим, однако, что крупнейшее месторождение **A** в мире находится в Российской Федерации, в г. Норильске. Одним из уникальных свойств металла **A** является способность поглощать большое количество водорода. Получающиеся в результате адсорбции водорода в **A** растворы условно называют гидридами **A** состава AH_x .

1. Установите металл **A**, если известно, что при помещении всего извлечённого Старком **A** в атмосферу водорода его масса увеличивается на 0,658 % и образуется гидрид состава $AH_{0,7}$. Ответ подтвердите расчетом.

Металл **A** является достаточно инертным и растворяется только в концентрированной азотной кислоте [**реакция 1**] и её смеси с концентрированной соляной кислотой (реагент **Q**, [**реакция 2**]). Реагент **Q** представляет собой смесь концентрированных азотной ($\omega \sim 67$ масс. %, $\rho = 1,39$ г/мл) и соляной кислот ($\omega \sim 35$ масс. %, $\rho = 1,17$ г/мл) в объемном соотношении 1:3.

2. Напишите уравнения реакций [1], [2], рассчитайте молярные концентрации азотной и соляной кислот в реагенте **Q**. Изменением объема при смешении реагентов можно пренебречь. Напишите тривиальное название реагента **Q**.

Ниже приведена схема превращения соединений, содержащих металл **A**.

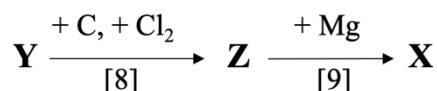


3. Установите формулы соединений **B**, **C**, **L**, **M** и напишите уравнения реакций [3] – [7].

Во вселенной Marvel Тони Старк известен как Железный человек. Этот псевдоним СМИ присвоили миллиардеру из-за металлического боевого костюма, в котором Старк сражался со злоумышленниками. Однако стоит отметить, что из железа была изготовлена только первая версия боевого костюма, которая помогла Старку сбежать из заключения. Первый бронированный костюм «Mark I» был оснащен боевым оружием и реактивными установками для полетов, а его масса составляла 41 килограмм.

4. Вычислите массу железной руды (содержание железа – 24%), добываемой в США, которую необходимо переработать для производства костюма «Mark I», если содержание железа в костюме составляло 60%. Считайте, что железо из руды можно получить с выходом 75%.

После побега Тони Старк продолжил работу над костюмом уже в своей собственной мастерской и быстро выяснил, что сплавы на основе железа не подходят для полетов из-за обледенения на большой высоте. Основной улучшенной версии костюма «Mark III» стал сплав металлов **X** и **G**, который позволил Старку решить проблему обледенения и взлетать на большую высоту. Сплавы **X** в настоящее время активно используются в самолетостроении и ракетостроении, что обусловлено одновременной легкостью и инертностью **X**. В природе элемент **D**, образующий металл **X**, встречается в виде оксида **Y** с содержанием **D** 60%. Оксид **Y** обладает низкой реакционной способностью, поэтому **X** из **Y** получают по двухступенчатой схеме через образование промежуточного жидкого соединения **Z**.



5. Установите элемент **D** и соединения **Y** и **Z**. Ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнения реакций [8]-[9].

При прокаливании смеси **Y** с углеродом в атмосфере азота [реакция 10] образуется соединение **W**, содержащее 22,58% азота по массе. Примечательно, что соединение **W** используется для создания декоративных покрытий, имитирующих металл **G**.

6. Установите формулу соединения **W** и напишите уравнение реакции [10].

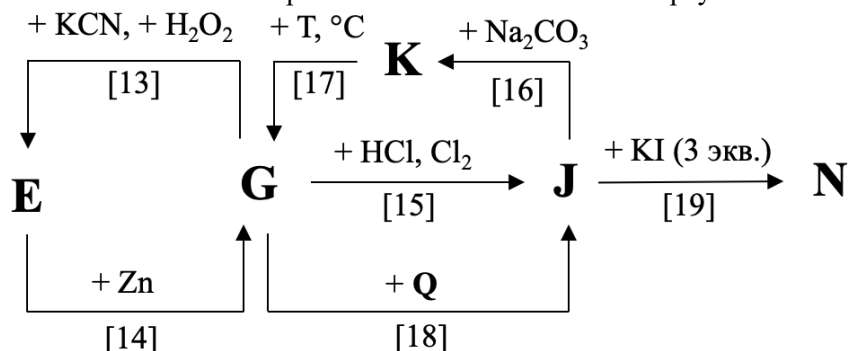
Износостойкость покрытий на основе **W** обусловлена низкой реакционной способностью данного соединения. Без нагревания **W** может взаимодействовать только со фтором [реакция 11], а для взаимодействия **W** с кислородом [реакция 12] температура реакционной смеси должна быть выше 700°C.

7. Напишите уравнения реакций [11]-[12].

Второй компонент сплава для костюма «Mark III» – металл **G** – встречается в природе в самородном виде. Химическая инертность, необычный внешний вид и редкость сформировали уникальную ценность металла **G**, который с 1870 по 1971 год использовался в качестве стандарта для мировой валюты. Эпоха металла **G** как валютного стандарта закончилась из-за того, что в США отказались от свободного обмена долларов на **G**, курс которого на тот момент составлял 35 \$ за тройскую унцию (31,1034768 грамма).

8. Оцените, на какое количество металла **G** (в тоннах) Тони Старк мог бы обменять свое состояние, которое в 2008 году оценивалось в 7,9 миллиардов долларов.

Извлечение и очистку металла **G** из руды можно провести несколькими способами. Первый способ получил собственное название (цианирование) из-за использования на первой стадии солей синильной кислоты [реакции 13–14]. Второй способ основан на образовании сплава металла **G** с ртутью.



9. Установите металл **G**, формулы соединений **E**, **J**, **K** и **N** и напишите уравнения представленных на схеме реакций [13-19]. Напишите собственное название второго способа очистки **G**.

В современном мире для того, чтобы получить звание Железного человека не нужно собирать костюм и бороться с силами зла. Однако для того, чтобы заслуженно услышать фразу «Ты – Железный человек», придется изрядно попотеть и преодолеть спортивную дистанцию «Ironman», состоящую из трех этапов.

10. Укажите три вида спорта, состязания в которых входят в состав соревнования «Ironman». Какое расстояние нужно преодолеть на каждом из трех этапов?

Задание 2. «Лабораторные практикумы ФЕН НГУ».

«Химии никоим образом научиться невозможно, не видав самой практики и не принимаясь за химические операции»

М.В. Ломоносов.

Все студенты-химики, обучающиеся на химическом отделении факультета естественных наук новосибирского государственного университета, очень много времени проводят в химических лабораториях. Помимо выполнения дипломной работы, которое занимает больше половины времени на 4-5 курсах, на 1-3 курсах студенты проходят практикумы по общей и неорганической, органической, аналитической химии, химической термодинамике и химической кинетике, а также по инструментальным методам анализа. Сегодня мы предла-

гаем Вашему анализу слегка вымышленную историю о трудоёмком, но чрезвычайно интересном пути студента-отличника ФЕН НГУ Сергея С. в процессе получения зачетов на лабораторных практикумах.

1 курс обучения. Практикум по неорганической химии.

Исследуя химические свойства соединений элемента **X**, Сергей сначала посмотрел на отношение соответствующего простого вещества **A** к кислотам. Для этого он растворил вещество **A** в концентрированных (при нагревании) и разбавленных серной [реакции 1, 2] и азотной [3], [4] кислотах. Затем студент приступил к изучению химических свойств соединений **X(II)**. Для этого он налил в 4 пробирки по 1 мл водного раствора гексагидрата двойной соли **B**, содержащей катионы **X** и аммония ($\omega(\text{X}) = 14,29\%$) и добавил в них по 1 мл растворов NaOH [5], NaHCO_3 [6], а также подкисленных серной кислотой растворов KMnO_4 [7] и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [8]. Записав наблюдения в лабораторный журнал, Сергей продолжил свои опыты.

1. Установите формулы веществ **A**, **B** и название элемента **X**. Как называется процесс [9], происходящий с изделями из **A** на влажном воздухе? Напишите уравнения реакций [1] - [9].

Для изучения свойств соединений **X(III)** и **X(VI)** Сергей синтезировал соединение **C** посредством взаимодействия простых веществ **A** и **D** [10]. Вещество **D** студент получал при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой [11]. Исходя из стружки **A** массой 6,5 г, Сергей получил 17,5 г **C** с выходом 93%. Приготовив раствор полученного соединения, Сергей разлил его по четырем пробиркам и добавил в них растворы Na_2CO_3 [12], NaSCN [13], Na_2S [14] и NaI [15]. Записав и эти наблюдения, Сергей приступил к синтезу вещества **E**. Для этого он поместил в пробирку немного твердого гидроксида натрия, добавил раствор **C** и несколько капель жидкого брома. Далее он нагрел полученную смесь до 50°C и получил раствор **E** [16], который разлил по двум пробиркам и провел реакции **E** с хлоридом бария [17] и разбавленной серной кислотой [18].

2. Установите формулы веществ **C**, **D**, **E**. Напишите уравнения реакций [10] - [18]. Опишите изменения, происходящие с солью **C** при ее хранении на открытом воздухе.

При подготовке к сдаче этой лабораторной работы преподавателю у Сергея возникли вопросы по написанию реакции [13]. Окунувшись с головой в химическую литературу, Сергей открыл для себя много нового и интересного, поэтому в качестве темы курсовой работы по завершению этого практикума он выбрал синтез комплексной соли **F**.

На первой стадии курсового синтеза Сергей добавил раствор **C** к избытку водного раствора NaOH [19], отфильтровал и хорошо промыл выпавший при этом бурый осадок. К полученному осадку он сначала добавлял на холоду при перемешивании водный раствор HSCN до полного растворения осадка, а затем добавил столько NaSCN , сколько требовалось для достижения нужного соотношения веществ в растворе. Полученный раствор Сергей оставил на несколько дней в эксикаторе над $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц.}}$, в результате чего вода из раствора испарилась, а в стакане остались темно-красные кристаллы вещества **F**. Сергей взвесил эти кристаллы и сохранил их для следующих практикумов.

3. Установите формулу вещества **F**, если по методике синтеза из 1,50 г **C** может быть получено не больше 6,36 г **F**. Напишите суммарное уравнение реакции получения **F** из указанного в условии бурого осадка [20].

2 курс обучения. Практикум по аналитической химии.

На втором курсе обучения Сергей довольно много узнал о количественных методах анализа, поэтому на курсовой работе по аналитической химии решил проанализировать состав полученного на 1 курсе вещества **F**. Всё это время красные кристаллы **F** хранились в герметичном эксикаторе над $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц.}}$. Сергей снова взвесил имеющиеся красные кристаллы (их масса составила 14,8614 г), растворил их в минимальном количестве воды, добавил к полученному раствору избыток подкисленного серной кислотой раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и тщательно прокипятил [21]. Полученный после кипячения раствор Сергей количественно перенес в мерную колбу на 250,0 мл и довел её до метки дистиллированной водой.

Для дальнейшего анализа Сергею потребовался стандартный раствор тиосульфата натрия с точной концентрацией. Приготовив 1000 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с примерной концентрацией 0,1 М, он стандартизовал его с помощью первичного стандарта – раствора дихромата калия (приготовлен по навеске $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 1,2277 г в мерной колбе на 250,0 мл). Для этого Сергей отобрал 20,00 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, перенес в колбу для титрования, подкислил раствор серной кислотой и добавил в неё 20 мл 10 % раствора KI [22]. Полученный красно-бурый раствор Сергей поместил в темное место на 5 минут, а затем титровал раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [23] из бюретки. Повторив титрование 4 раза, Сергей записал затраченные на титрование объёмы тиосульфата натрия: 19,83 мл; 19,83 мл; 19,85 мл, 19,80 мл.

4. Напишите уравнения реакций [21], [22], [23]. Рассчитайте концентрацию тиосульфата натрия в стандартном растворе. Какое вещество используется в качестве индикатора для реакции [23]? Зачем Сергей поместил красно-бурый раствор в темное место на 5 минут?

Завершив стандартизацию, Сергей приступил к количественному анализу красных кристаллов на содержание **X**. Из мерной колбы на 250,0 мл Сергей отобрал 20,00 мл анализируемого раствора **F**, подкислил его серной кислотой, добавил 20 мл 10 % раствора KI, а затем сразу титровал полученный красно-бурый раствор тиосульфатом натрия. Результаты 4-х титрований: 22,33 мл; 22,29 мл; 22,34 мл, 22,32 мл. Сначала Сергей удивился результатам анализа, но, заметив, что за год пребывания в эксикаторе навеска существенно потеряла в массе, он заглянул в химическую литературу и нашел ответ на возникший вопрос.

5. Рассчитайте массовую долю **X** в красных кристаллах, подвергнутых анализу. Какую формулу можно написать веществу, из которого состоят эти красные кристаллы?

3 курс обучения. Практикум по инструментальным методам анализа.

Во время выполнения лабораторной работы по фотометрическому определению **X(III)** Сергей вспомнил былые годы и решил измерить константы устойчивости β_i тиоцианатных комплексов **X**. Напомним, что для реакции комплексообразования $X^{3+} + iSCN^- \rightleftharpoons [X(SCN)_i]^{3-i}$, $\beta_i = [X(SCN)_i]^{3-i} / ([X^{3+}] \cdot [SCN^-]^i)$. Для измерений Сергей приготовил 3 стандартных раствора **X(III)** в растворах NaSCN (ионная сила 1 М NaClO₄ + 0,1 М HClO₄) и измерил значения среднего молярного коэффициента поглощения (ϵ_n , n – номер раствора) растворов:

№ раствора	1	2	3
ϵ_n , л/моль·см	5678	6510	7002
$C(X^{3+})$, ммоль/л	0,025	0,050	0,075
$C(SCN^-)$, ммоль/л	25	50	75

После измерений среднего коэффициента поглощения Сергей принялся за теоретические выкладки. Для упрощения расчетов Сергей принял, что поглощением света частицами $[X^{3+}]$ и $[SCN^-]$ можно пренебречь. В литературе он смог найти формулы и начальные данные для расчета β_i :

$$D_n = C_{X_n} \cdot \epsilon_n; \epsilon_n = \sum_{i=1}^{i=3} \chi([X(SCN)_i]^{3-i}) \cdot \epsilon([X(SCN)_i]^{3-i}); \chi([X(SCN)_i]^{3-i}) = \frac{[SCN^-]^i \cdot \beta_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=3} [SCN^-]^i \cdot \beta_i}$$

$$\epsilon([X(SCN)]^{2+}) = 4400 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}; \epsilon([X(SCN)_2]^+) = 8500 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}; \epsilon([X(SCN)_3]) = 9000 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}$$

где D_n – оптическая плотность n-го раствора; C_{X_n} – начальная концентрация X^{3+} в n-ом растворе;

ϵ_n – средний коэффициент молярного поглощения n-го раствора, л/(моль*см), $\epsilon([X(SCN)_i]^{3-i})$ – коэффициент молярного поглощения комплекса $[X(SCN)_i]^{3-i}$, л/(моль*см).

6. Помогите Сергею с точностью до десятых рассчитать $\lg\beta_i$ (десятичные логарифмы константы устойчивости) для комплексов с $i = 1, 2, 3$, присутствующих в растворах.

Задание 3. «Обычные дрова».

«There are three things you can watch forever: fire, water, and other people working».
Пословица.

В современном мире природное топливо начинает все активнее вытесняться искусственным. На смену древесине, нефти и природному газу приходят такие виды топлива, как разнообразные брикеты для печей и котлов, бензин, генераторный газ и т.п. Тем не менее, старое доброе берёзовое полено по-прежнему остаётся ценным отопительным ресурсом не только в традиционных деревнях и сёлах, но и на вполне современных дачах и в коттеджах, где все более широкое распространение находят дровяные камины и русские бани. Да и умение развести костер в походных условиях требует специальных знаний о разновидностях дров и особенностях их горения.

1. Какие из перечисленных видов топлива являются природными, а какие – искусственными: торф, мазут, водород, биодизель, сланцы, ²³⁸U, ²³⁹Pu, антрацит? Переведите на русский язык эпитафия к этой задаче, который россияне считают английской пословицей, а англичане – русской.

Обычная древесина состоит преимущественно из органических полимеров: целлюлозы с простейшей формулой C₆H₁₀O₅ (около 74% по массе в расчёте на сухую древесину) и лигнина, имеющего переменный состав (его приблизительная формула C₃₁H₃₄O₁₁). Содержание лигнина в сухой древесине составляет примерно 25% по массе. Для простоты будем считать, что оставшаяся масса представлена в основном неорганическими веществами, практически не содержащими углерода, водорода и кислорода.

2. При анализе некоторого образца сухой древесины было установлено, что массовое содержание углерода в ней составляет 49,00%, а кислорода 44,00%. Вычислите точные массовые доли целлюлозы, лигнина и суммарную массовую долю неорганических компонентов в данном образце. (Атомные массы элементов округлять до целых).

Одной из важнейших характеристик древесины является содержание влаги, выражающееся в единицах относительной влажности. Относительная влажность определяется как отношение массы воды, содержащейся в образце, к массе *сухой* древесины, выраженное в процентах. Данная величина может достигать даже 200%, если древесина долго находилась в воде.

3. Некоторый образец влажной древесины после сушки при 100°C в течение 10 час потерял 20% своей массы. Вычислите относительную влажность данного образца (древесину после такой сушки можно считать сухой).

Нас, разумеется, интересует теплотворная способность древесины. В таблице представлены характеристики двух образцов древесины с различным массовым содержанием целлюлозы и лигнина.

№	Относительная влажность, %	Содержание целлюлозы, %	Содержание лигнина, %	Теплота сгорания сырой древесины, МДж/кг	Теплота сгорания сухой древесины, МДж/кг
I	40,00	74,50	24,00	11,97	17,74
II	?	72,00	26,50	14,00	17,90

4. Запишите уравнения реакций полного сгорания целлюлозы и лигнина.

5. Используя данные о теплотах сгорания сухих образцов древесины, вычислите удельные теплоты сгорания чистой целлюлозы и чистого лигнина. *Считайте, что неорганические примеси не влияют на теплоту сгорания древесины, а в реакциях образуется газообразная вода.*

В случае сгорания сырой древесины выделяется меньшее количество тепла, поскольку часть тепла, образующегося в ходе реакции, идёт на испарение влаги. Кроме того, на единицу массы сырых дров приходится меньшее количество горючего вещества.

6. Используя данные о теплоте сгорания сырой древесины и влажности для образца **I**, вычислите удельную теплоту испарения воды и влажность образца **II**.

7. Какую массу сухих дров можно получить из 1 т сырых дров, аналогичных по составу образцу **I**, если теплоту, необходимую для сушки древесины, получать сжиганием части исходных сырых дров?

8. Влажное полено, аналогичное по составу образцу древесины **I**, полностью сгорает за 30 мин., выделяя суммарно 5,57 МДж тепла. Вычислите массу этого полена и скорость его сгорания (г/с), если допустить, что горение протекает равномерно.

Древесина используется в химической промышленности для получения технического этилового спирта. Древесину измельчают и обрабатывают раствором сильной кислоты для гидролиза полисахаридов – целлюлозы. Чем выше концентрация сильной кислоты в растворе и температура раствора, тем быстрее протекает гидролиз полисахаридов до моносахаридов. Однако оба этих фактора имеют и отрицательное влияние на процесс, так как они одновременно с реакцией гидролиза полисахаридов ускоряют и реакции распада моносахаридов, соответственно снижая этим их выход.

При распаде гексоз в этих условиях вначале образуется 5-(гидроксиметил)фурфурол, который быстро разлагается далее с образованием конечных продуктов: леволиновой и муравьиной кислот. Пентозы в этих условиях превращаются в фурфурол. Таким образом, кислый гидролизат (раствор после гидролиза) в числе основных органических веществ содержит арабинозу (1), галактозу (2), глюкозу (3), ксилозу (4), маннозу (5), органические кислоты – уксусную (6), муравьиную (7) и леволиновую (8), продукты распада моносахаридов – фурфурол (9) и 5-(гидроксиметил)фурфурол (10), а также метиловый спирт (11). В дальнейшем кислый гидролизат, содержащий также избыток серной кислоты, нейтрализуют и сбраживают до этилового спирта (12).

9. Приведите структурные формулы образующихся в ходе гидролиза древесины органических соединений 1-12. Для глюкозы и ксилозы приведите проекции Фишера и Хеурса.

10. Запишите уравнения следующих реакций: а) Гидролиз целлюлозы до глюкозы;

б) Сернокислый распад гексоз (в 2 стадии); в) Сернокислый распад пентоз;

г) Нейтрализация сернокислого раствора известковым молоком; д) Брожение глюкозы.

Все образующиеся моносахариды относятся к семейству альдоз. Для качественного определения альдоз обычно применяют два реактива, известных всем как реактивы Фелинга и Толленса.

11. Напишите уравнения реакций глюкозы с этими реактивами.

Изомерные альдозам кетозы отличаются отсутствием альдегидной группы. Для их качественного определения применяется реакция Селиванова – нагревание с хлороводородной кислотой в присутствии резорцина, что приводит к образованию продукта, окрашенного в красный цвет.

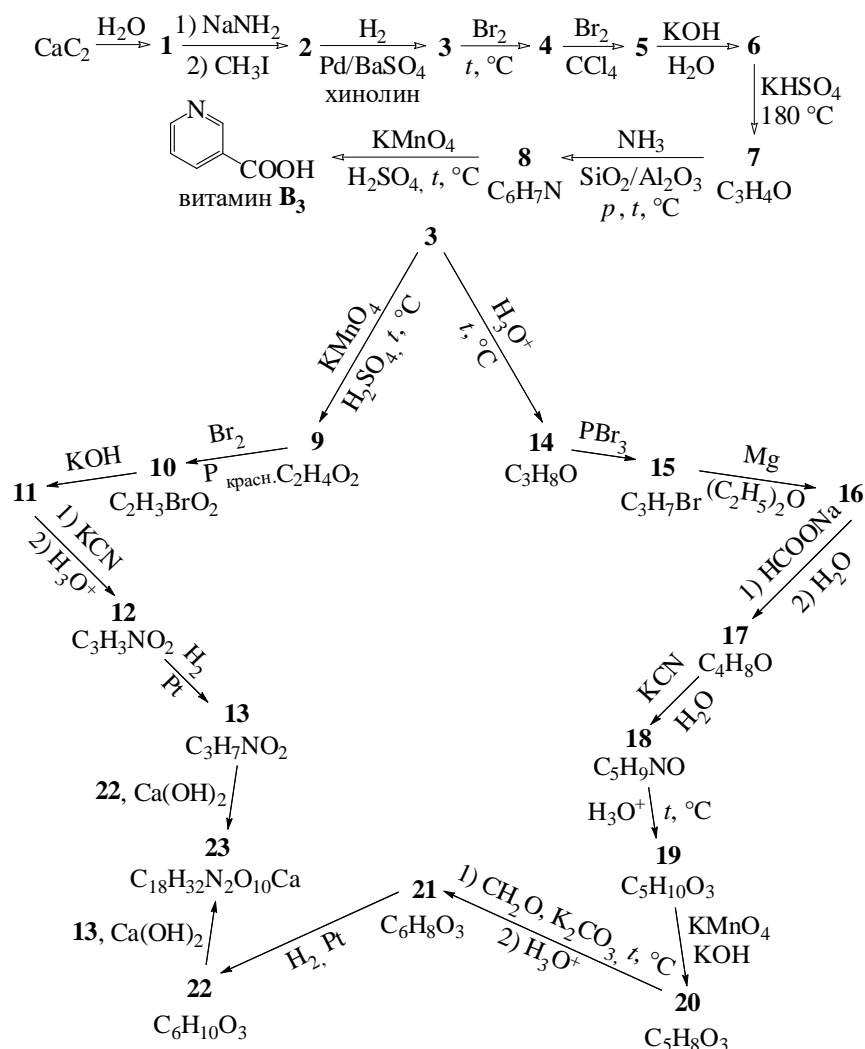
12. Приведите тривиальное название самой известной кетозы. Запишите её в виде формул Фишера и Хеурса. Запишите для этой кетозы реакцию Селиванова, если известно, что первая стадия этой реакции (взаимодействие с хлороводородной кислотой) – протекает аналогично процессам «б» и «в» из пункта 10, а продукт второй реакции (взаимодействия с резорцином) структурно напоминает индикатор фенолфталеин.

Задание 4. «К столетию Дня Защитников Отечества».

Ровно 100 лет назад, в 1922 году, день 23 февраля был объявлен в СССР официальным государственным праздником (тогда он назывался День Красной Армии). Главным испытанием для этой армии стал самый масштабный военный конфликт в истории – Вторая Мировая Война. В это время лишений врагами советских солдат были не только армии стран Гитлеровского блока, но и разнообразные болезни. В условиях постоянного стресса, недостаточного и однообразного питания в организме развивался дефицит витаминов, что пагубно сказывалось на здоровье. Не обошла эта проблема и мирных жителей – описано, что в условиях блокадного Ленинграда у горожан часто наблюдались случаи критического авитаминоза, проявлявшиеся в виде заболевания пеллагры (вызывалась дефицитом витамина В₃). На азиатском фронте войны впервые были описаны последствия дефицита витамина В₅, проявлявшиеся в форме синдрома «горящих ног».



По счастью, к 1940-м годам получили развитие синтетические методы получения витаминов, что облегчало доставку витаминов в организм посредством добавки к трапезе. Синтез витамина В₃ был впервые осуществлён польским химиком Казимиром Функом (который, заметим, также родился 23 февраля!). Схемы синтеза витаминов В₃ и В₅ приведены ниже. По приведённой схеме вместо чистого витамина В₅ получается одна из его лекарственных форм (вещество 23).



1. Изобразите структурные формулы органических веществ 1 – 23.

2. Напишите уравнение реакции окисления вещества 8 водным раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

Витамин В₃ (никотиновая кислота) является ключевым участником многих биохимических процессов, протекающих в организме человека: синтез ферментов, обмен липидов и углеводов, разнообразные окислительно-восстановительные превращения и т.д. Его производные используются для лечения широкого ряда заболеваний, например, соединение 25 применяется в качестве сосудорасширяющего средства. Механизм действия некоторых из этих производных основан на процессах ферментативного гидролиза.

3. Приведите структурные формулы органических продуктов, которые образуются в результате щелочного гидролиза соединений 24 и 25 в водном растворе гидроксида калия.

