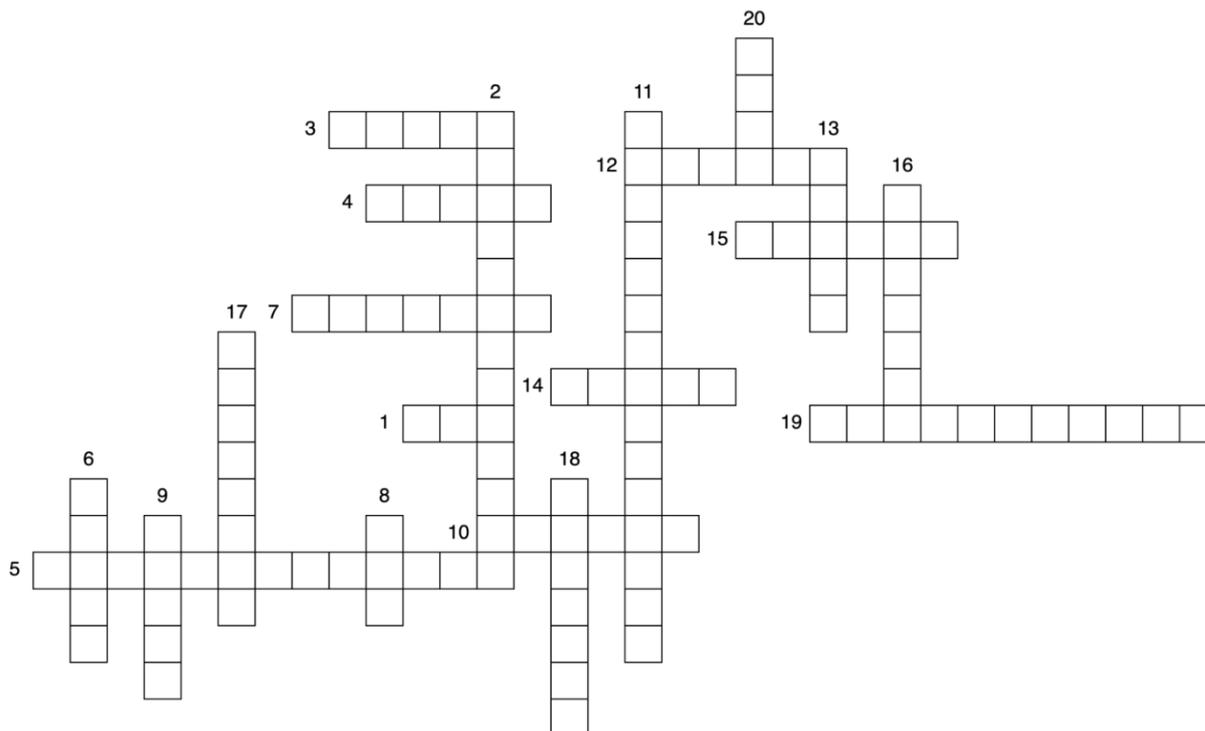


### Задача №1. Химический кроссворд



Нобелевская премия по химии ежегодно присуждается ученым, чьи открытия внесли значительный вклад в развитие химической науки и технологий. В этом кроссворде зашифрованы ключевые термины и понятия, связанные с выдающимися достижениями лауреатов Нобелевской премии.

Первым лауреатом в 1901 году стал Якоб Вант-Гофф, получивший награду в знак признания важности открытия законов химической динамики и законов, связанных с процессом [3] проникновения растворителя через полупроницаемую мембрану.

Однако, с Нобелевской премией по химии чаще всего ассоциируется фамилия ученой [20], которая была первой женщиной, получившей данную награду. В 1911 году она получила премию за открытие элементов радия и полония, которые обладали способностью [11] ядер самопроизвольно распадаться с испусканием излучения. Позже, в 1921 году, Фредерик Содди получит награду за исследование происхождения разновидностей атомов [10] с одинаковым числом протонов, но разным числом нейтронов.

В 1918 году другой ученый [4] получил премию за разработку синтеза вещества [12], ныне служащим основой получения всех азотных удобрений. Например, у большинства садоводов можно найти множество солей азотной кислоты [7], используемых как в удобрениях, так и во взрывчатых веществах.

За все время существования Нобелевской премии множество человек получили награду за исследование метода [2], позволяющего изучать вещества по их спектрам поглощения или излучения. Этот метод оказал влияние на развитие многих областей химии, включая изучение радиоактивности и структуры молекул.

В 1946 году были сделаны два открытия, связанные с **катализатором [16], ускоряющим биохимические реакции, и биополимером [6], состоящим из аминокислот и выполняющим различные функции в организме.**

В 1965 году Роберт Вудворд получил награду за исследования органических соединений, многие из которых обладают **свойством [5] – свечением вещества после поглощения света или другого излучения.** Это явление используется в биологии, химии и медицине.

В 1963 году Карл Циглер и Джулио Натта получили награду за открытие представителя **веществ [18], состоящих из множества повторяющихся звеньев.**

Награды, полученные в 1980 и 2015 годах, были связаны с **молекулой [1], хранящей генетическую информацию живых организмов.** А в 1989 году была получена награда за похожую **молекулу [8], но отвечающую за реализацию генетической информации.**

Сложно представить, где можно применить все эти открытия в быту, однако нам бы было трудно представить современный мир без открытия **аккумуляторов на основе щелочного металла [14].**

В школе нам рассказывают, что у углерода существует несколько аллотропных модификаций. Самые часто упоминаемые – это алмаз и графит, однако есть еще **модификация углерода [17], имеющая сферическую или эллипсоидную структуру и модификация углерода [15], представляющая собой слой углерода толщиной в один атом.** За открытие первой модификации вручили Нобелевскую премию по химии в 1996 году, за исследование второй – Нобелевскую премию по физике в 2010 году.

Немало обсуждений повлекла за собой награда, присужденная в 2023 году за исследование, связанное с **минимальной порцией энергии [13], участвующей в физических процессах.**

Далеко не уходя, вспомним про **элементарную частицу света [9],** о которой можно услышать в исследованиях с радиоактивными веществами.

**Термин [19]** встречается в тексте данной задачи, так что мы предлагаем вам его найти и опознать.

*Решение запишите в виде номер – ответ (в порядке возрастания номеров).*

## **Задача №2. На страже вашего здоровья**

Открытие, сделанное французским ученым Анри Беккерелем, дало огромный толчок к развитию технического прогресса в XX веке и привело к изобретению множества удивительных технологий. Так, вещество **X**, не встречающееся в природе и полученное впервые в 1936 году, широко используется в медицине для выявления и лечения рака щитовидной железы. Сегодня **X** в России для нужд медицины получают на Ленинградской АЭС.

Идентичное по химическим свойствам вещество **Y** впервые получили аж в 1811 году из рассола золы морских водорослей. **Y** тоже находит широкое применение в медицине –

автор задачи абсолютно уверен, что у вас в аптечке обязательно найдется спиртовой раствор этого вещества!

1. Определите формулы веществ **X** и **Y**, как называются такие вещества? Приведите пример похожих веществ, имеющих разные названия. Предположите, по каким двум реакциям получается **X** в реакторе, если известно, что на АЭС также получают достаточно большое количество элемента, названного в честь Земли, с массовым числом 130, учтите, что в ходе этого ядерного синтеза не образуются ядра с массовым числом больше 180.

2. Как называется открытие, сделанное Беккерелем? Какая физическая величина названа в честь этого ученого?

Помимо спиртового раствора активно применяется так называемый раствор Люголя. Известно, что для приготовления 5 % раствора необходимо взять 5 частей **Y**, 10 частей бинарного соединения **Z**, содержащего 76.5% (масс.) элемента **Y**, и 85 частей воды. А еще этот раствор приносит пользу не только в случае, если вы больны, но и если вам понадобилось растворить золото! В результате реакции между **Y** и **Z** в растворе Люголя образуется трехатомный анион, который способен эффективно реагировать с золотом за счет образования комплексного аниона с координационным числом золота, равным 2. Известно, что строение обоих анионов идентично и совпадает с геометрией сероуглерода.

3. Рассчитайте необходимые массы **Y**, 15% водного раствора **Z** и воды для приготовления 150 мл раствора Люголя. Примите плотность раствора равной плотности воды.

4. Определите формулу вещества **Z**. Напишите реакцию, протекающую в растворе Люголя, и реакцию травления (растворения) золота.

5. Приведите структурную формулу продукта реакции раствора Люголя с золотом.

### Задача №3. Мур(ий) :3

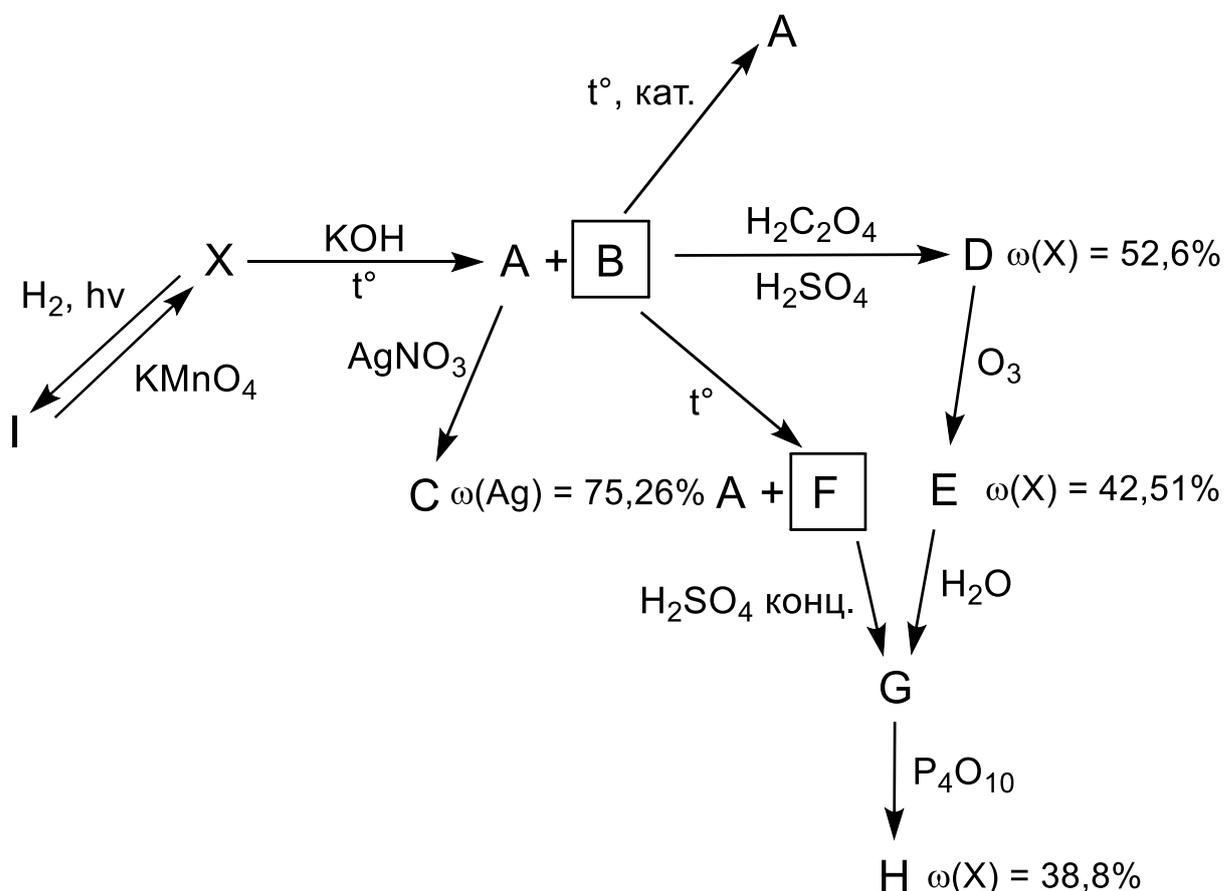
В 2024 году исполняется 250 лет со дня открытия элемента **X**. Он был получен шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле в результате взаимодействия муриевой\* кислоты (вещество **I**) и черной магнезии ( $\omega(O) = 36,78\%$ ).

1. Определите элемент **X**, а также формулу “черной магнезии” и муриевой кислоты (вещества **I**). Напишите уравнение реакции, проведенной Шееле

В настоящее время соединения элемента **X** используются повсеместно: в производстве полимеров, пищевой промышленности, металлургии и многих других областях.

2. Приведите два примера применения соединений **X**.

Некоторые химические свойства соединений **X** и образованного им простого вещества отражены на схеме:



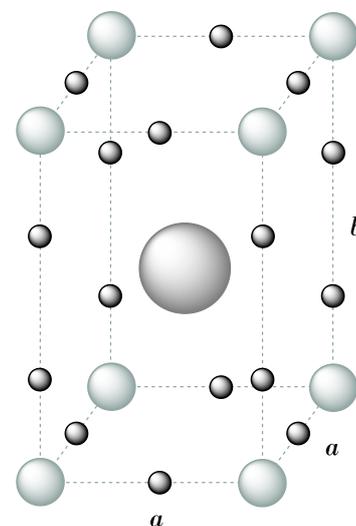
3. Определите неизвестные вещества А – Н, содержащие в своем составе X, напишите уравнения реакций  $I \rightarrow X$ ,  $B \rightarrow D$ ,  $B \rightarrow F$ ,  $F \rightarrow G$ ,  $E \rightarrow G$ ,  $G \rightarrow H$  (всего 6), если известно, что вещества С, D, E, H, А, а также “черная магнезия” – бинарные, D, E, H имеют одинаковый качественный состав, а при превращении В в А и D в E выделяется один и тот же газ. Ответ, где это возможно, подтвердите расчетом.

\*Мурий - от лат. *muria* - “соль, рассол”.

#### Задача №4. По мотивам “Без лица”

Поллуцит — алюмосиликатный минерал белого цвета, приобретающий различные оттенки за счет примесей, являющийся основным минералом одновалентного металла X. Часто в минерале сравнительно редкий в природе металл X **частично** замещается его более распространенным “однорूपником” Y. В минерале в расчете на 1 атом алюминия приходится 1 атом одновалентного металла.

В лабораторию поступил образец поллуцита массой 10.000 г, который подвергли кислотному разложению с помощью HCl с образованием бесцветного раствора и белого аморфного осадка (реакция 1). Раствор отделили, а осадок прокалили (реакция 2) и взвесили, масса составила 4.478 г. Далее, в раствор по каплям добавляли раствор  $SbCl_3$ , в



результате чего выпал белый осадок **A** (реакция 3) массой ... г, содержащий металл **X** и имеющий структуру, похожую на перовскит (см. рисунок). Осадок отделили, высушили и прокалили (реакция 4), в результате чего получили соль **B** чистотой 99.9% и регенерировали  $\text{SbCl}_3$ . На оставшийся раствор действовали аммиаком (реакция 5), выпавший осадок отфильтровали и прокалили (реакция 6), масса белого остатка составила 1.903 г. Конечный раствор окрашивает пламя в желтый цвет.

Про вещество **A** известно, что оно имеет плотность  $\rho = 2.767 \text{ г/см}^3$ , а параметры элементарной ячейки  $a = 5.28 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (параллелепипед).  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ .

1. Определите металлы **X** и **Y**, а также соли **A** и **B**. Металл **X** подтвердите расчетами по кристаллографическим данным.

2. Определите формулу минерала в расчете на 1 атом алюминия, округлив индексы при **X** и **Y** до десятых. Подтвердите расчетами.

3. Напишите уравнения реакций 1–6 (в реакции 1 допускаются дробные коэффициенты).

4. Поллукс и Кастор — не только антагонисты фильма «Без лица», но и герои древнегреческих мифов. В честь Кастора назван минерал касторит (он же петалит) — алюмосиликат еще одного «однотруппника» **X** и **Y** — металла **W**, имеющего «каменное» название. Известно, отношение масс алюминия и кремния в составе минерала равно 0.241, а простейшая формула содержит по 1 атому **W** и Al. Определите металл **W** и простейшую формулу касторита. Ответ подтвердите расчетом.

Металл **X** известен не только своей редкостью, но и наличием радиоактивного изотопа  ${}^M_1\text{X}$ , в большом количестве появляющимся в результате различных аварий на атомных станциях. Его атомная масса  $M$  на 4 а.е.м. больше средней атомной массы металла **X**. Изотоп  ${}^M_1\text{X}$  подвергается  $\beta^-$ -распаду ( $T_{1/2} = 30.17$  лет, реакция 7) с образованием метастабильного ядра  ${}^{m}_2\text{Z}$ , которое изомеризуется ( $T_{1/2} = 2.55$  мин, реакция 8) в стабильное  ${}^z_2\text{Z}$  с выделением  $\gamma$ -кванта.

5. Определите изотопы  ${}^M_1\text{X}$ ,  ${}^{m}_2\text{Z}$  и  ${}^z_2\text{Z}$  (с указанием массовых и зарядовых чисел). Напишите уравнения реакций радиоактивного распада 7–8.

6. Для эксперимента взяли препарат соли **B**, содержащий 1 мг  ${}^M_1\text{X}$ . Определите, через какое время масса оставшегося изотопа будет равна: а) 0.5 мг; б) 0.3 мг; в) 0.01 мг.

*Справочная информация:*

Связь массы изотопа и времени:  $t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{m_0}{m} \right)$

$\lambda$  – константа радиоактивного распада,  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$

### Задача №5. Вверх дном.

Электронная конфигурация – формула расположения электронов по различным электронным оболочкам атома химического элемента. Она записывается согласно незыблемым правилам, которые пришли в химию из квантовой механики. Два правила даже получили свое название в честь ученых-пионеров этой молодой науки. Первое правило гласит, что никакие два электрона в одном атоме не могут иметь одинаковые значения четырех квантовых чисел, а второе говорит о том, что заполнение орбиталей одного подуровня начинается одиночными электронами с параллельными спинами, и лишь после того, как одиночные электроны займут все орбитали, может происходить окончательное заполнение орбиталей парами электронов с противоположными спинами.

1. Назовите фамилии двух ученых, в честь которых названы эти два правила (принципа).

Давайте представим на миг, что эти правила вдруг начали работать наоборот. Электроны могут иметь одинаковые наборы квантовых чисел, а заполнение орбиталей начинается со спаривания электронов. Для облегчения условий данного весьма хаотического мира примем, что отныне на одной орбитали может располагаться три электрона, а новые элементы имеют те же атомные характеристики (масса и заряд ядра), что и новые!

2. Предложите графические электронные конфигурации атома кислорода и атома кремния в фантазированном мире.

3. Будет ли электронная конфигурация благородного газа теперь отвечать самой стабильной электронной конфигурации периода? Сформулируйте новое «правило октета» в этом мире.

4. Восстановите периодическую таблицу этого мира до 3 периода. Учтите, что периодическая таблица называется периодической не просто так. В качестве названий новых элементов оставьте прежние из нашего мира.

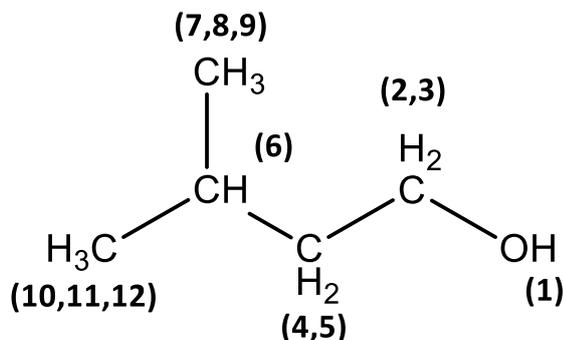
Все химические свойства, которыми обладают простые и сложные вещества, обусловлены именно электронным строением атомов, входящих в состав этих веществ. Из-за того, что в новом мире периодическая таблица выглядит совершенно иначе, поменяются и составы привычных нам веществ

5. Предположите химический состав воды в новом мире. Как будет выглядеть устойчивое соединение водорода и кислорода в этом мире, если учесть, что кислород по-прежнему более электроотрицателен, чем водород?

6. Будет ли в нашем мире углерод основой жизни? Если нет, обоснуйте и предложите элемент на его замену.

### Задача №6. Соседство имеет значение или введение в спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Химически неэквивалентные ядра – это ядра одного и того же химического элемента в молекуле, которые находятся в разных химических и магнитных окружениях. Первым признаком химической неэквивалентности является разное химическое окружение – атомы связаны с разными группами или располагаются в различных частях молекулы. Лучше покажем это на примере следующей молекулы – изоамилового спирта.



Группы эквивалентных атомов водорода:

- Гидроксильный протон (**–ОН**) ( $H_1$ )

Единственный протон, связанный с кислородом. Он уникален и будет давать отдельный сигнал в ЯМР.

- Два протона в **–СН<sub>2</sub>–** рядом с **–ОН** (метиленовая группа) ( $H_2, H_3$ )

Эти два протона связаны с углеродом, который непосредственно соседствует с гидроксильной группой. Они эквивалентны между собой, но отличаются от остальных.

- Два протона в среднем **–СН<sub>2</sub>–** ( $H_4, H_5$ )

Эта группа **СН<sub>2</sub>** расположена между **СН** и **СН<sub>2</sub>ОН**, поэтому её протоны будут отличаться от других.

- Один протон в **–СН–** (третичный углерод) ( $H_6$ )

Единственный протон, связанный с углеродом, к которому присоединены две метильные группы. Химически уникален.

- Шесть протонов в двух **–СН<sub>3</sub>** (метильных) группах ( $H_7, H_8, H_9, H_{10}, H_{11}, H_{12}$ )

Эти две метильные группы химически эквивалентны, так как они находятся в одной и той же среде.

Поэтому в изоамиловом спирте есть пять групп химически неэквивалентных протонов:

- **ОН** – 1 протон (уникальный)
- **–СН<sub>2</sub>–** рядом с **–ОН** – 2 эквивалентных протона
- Средний **–СН<sub>2</sub>–** – 2 эквивалентных протона

- $=\text{CH}\cdot$  – 1 уникальный протон
- $2x$   $-\text{CH}_3$  – 6 эквивалентных протонов

Но почему, например, в одной  $-\text{CH}_2-$  группе атомы водорода эквивалентны?  
Причины химической эквивалентности в данном случае являются

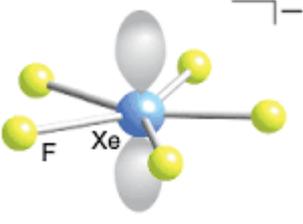
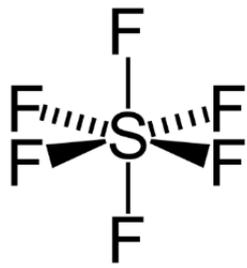
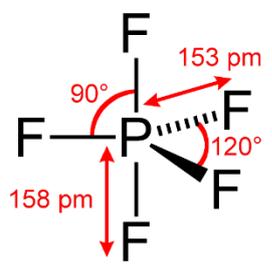
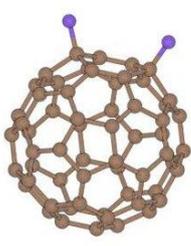
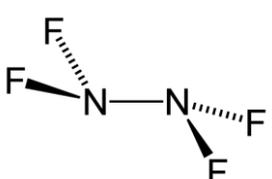
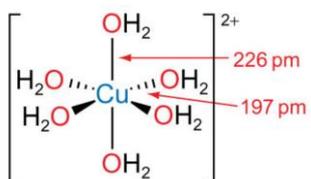
- Свободное вращение вокруг одинарной связи

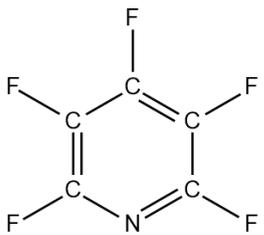
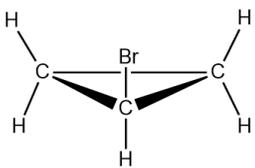
В молекуле, например, этанола ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), метильная группа может свободно вращаться вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ . В результате каждый из трёх протонов непрерывно меняет своё положение относительно окружающей среды, но среднее химическое окружение для них остаётся одинаковым.

- Одинаковое электронное окружение

Все три водорода связаны с одним атомом углерода, который, в свою очередь, связан с одним и тем же химическим окружением.

1. Найдите количество типов химически неэквивалентных атомов «Э» в соединениях:

а. «Э» это <i>F</i>	б. «Э» это <i>F</i>
[XeF <sub>5</sub> ] <sup>-</sup>	SF <sub>6</sub>
	
с. «Э» это <i>F</i>	д. «Э» это <i>F</i>
PF <sub>5</sub>	C <sub>60</sub> F <sub>2</sub>
	
е. «Э» это <i>F</i>	ф. «Э» это <i>O</i>
N <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	[Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>
	

г. «Э» это <b>F</b>	h. «Э» это <b>H</b>
<p style="text-align: center;"><math>C_5NF_5</math></p> 	<p style="text-align: center;"><math>C_3H_5Br</math></p> 

2. Магнитным моментом обладают ядра, в состав которых входит нечётное число нейтронов или протонов. Как вы думаете какие виды ЯМР спектроскопии могут существовать?

- а) протий
- б) дейтерий
- в)  $^{13}C$
- г)  $^{19}F$
- д)  $^{31}P$
- е)  $^{36}Cl$
- ж)  $^{23}Na$
- з)  $^{93}Nb$

Химический сдвиг ( $\delta$ ) — это разница энергии, с которой разные атомы водорода (или другие ядра) поглощают радиоволны в ЯМР-спектроскопии. А зависит значение химического сдвига от электронного состояния этих атомов. Допустим, в некотором соединении есть один атом водорода, соединенный с кислородом и другой атом водорода, соединенный с кремнием, за счет сильной разницы в электроотрицательности у кремния и у кислорода, электронное окружение у этих двух атомов водорода будет сильно отличаться – кислород сильнее стянет электронную плотность с водорода, чем кремний. Поэтому два этих атома водорода будут иметь разный химический сдвиг. Обычно химический сдвиг измеряется в некоторых относительных единицах от некоторого стандарта для данного типа спектра, называемых м.д. или ppm на английском (миллионная доля).

Простыми словами: химический сдвиг показывает, в каком окружении находится атом в молекуле.

Чем больше электронная плотность вокруг ядра (т.е. электроны сильнее экранируют ядро), тем меньше химический сдвиг. Чем сильнее оттягиваются электроны (например, из-за соседства с более электроотрицательным атомом), тем больше химический сдвиг.

Вид протона	Значения химического сдвига, м.д.	Вид протона	Значения химического сдвига, м.д.
	0,9 – 1,8		2,2 – 2,9
	2,1 – 2,5		2,7 – 4,1
	2,5		3,3 – 3,7
	2,3 – 2,8		1 – 3
	4,5 – 6,5		0,5 – 5
	6,5 – 8,5		6 – 8,5
	9 – 10		10 – 13

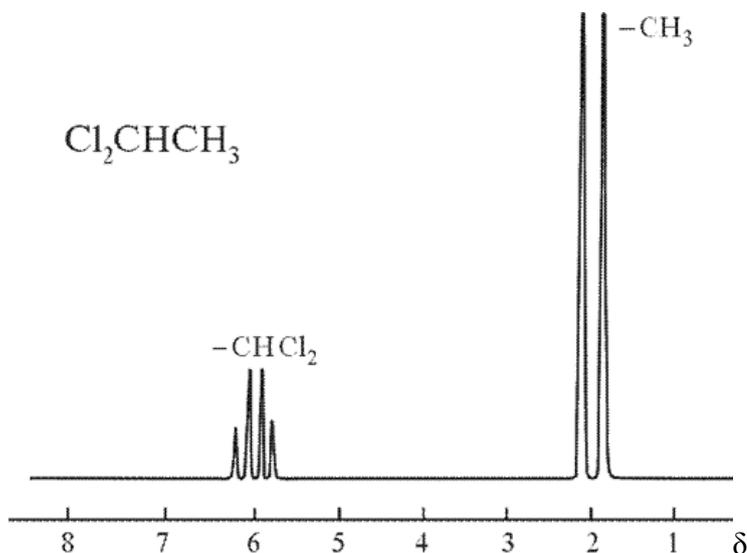
3. Химические сдвиги в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии часто встречаемых групп атомов указаны в таблице выше. Укажите, какие сигналы на  $^1\text{H}$  ЯМР спектре будут присутствовать у следующих соединений. Для удобства атомы углерода и кислорода пронумерованы числами.

а. Толуол	б. Уксусная кислота	с. Пропаргиловый спирт

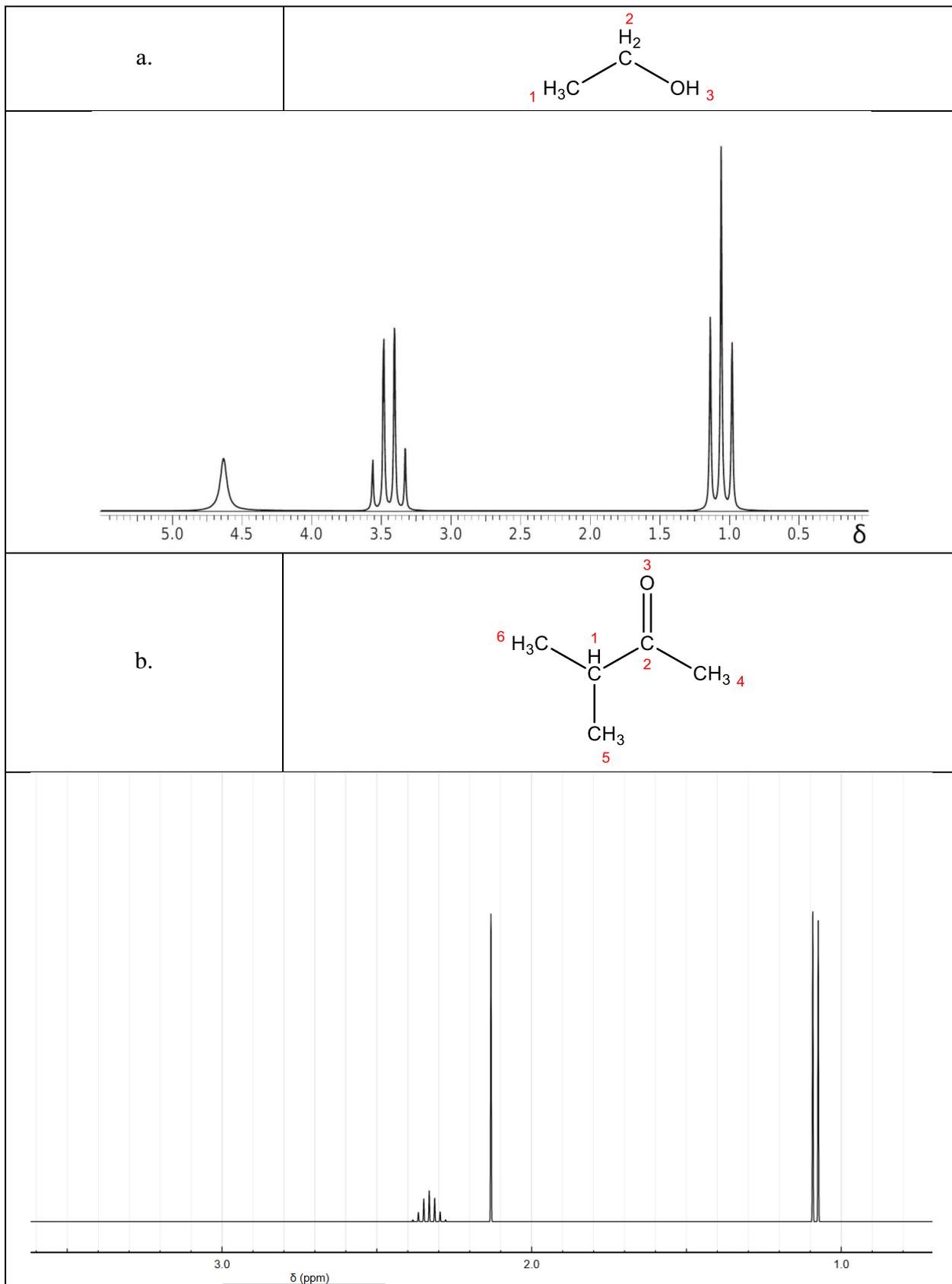
Часто в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР сигнал от эквивалентных протонов проявляется не отдельным пиком (синглет), а их набором. Один сигнал может расщепляться на два (дублет), три (триплет), четыре (квартет) и большее число пиков. Такое расщепление сигналов обусловлено взаимодействием неэквивалентных ядер водорода (протонов). Это спин-спиновое взаимодействие, которое осуществляется через электроны химических связей, соединяющих ядра атомов.

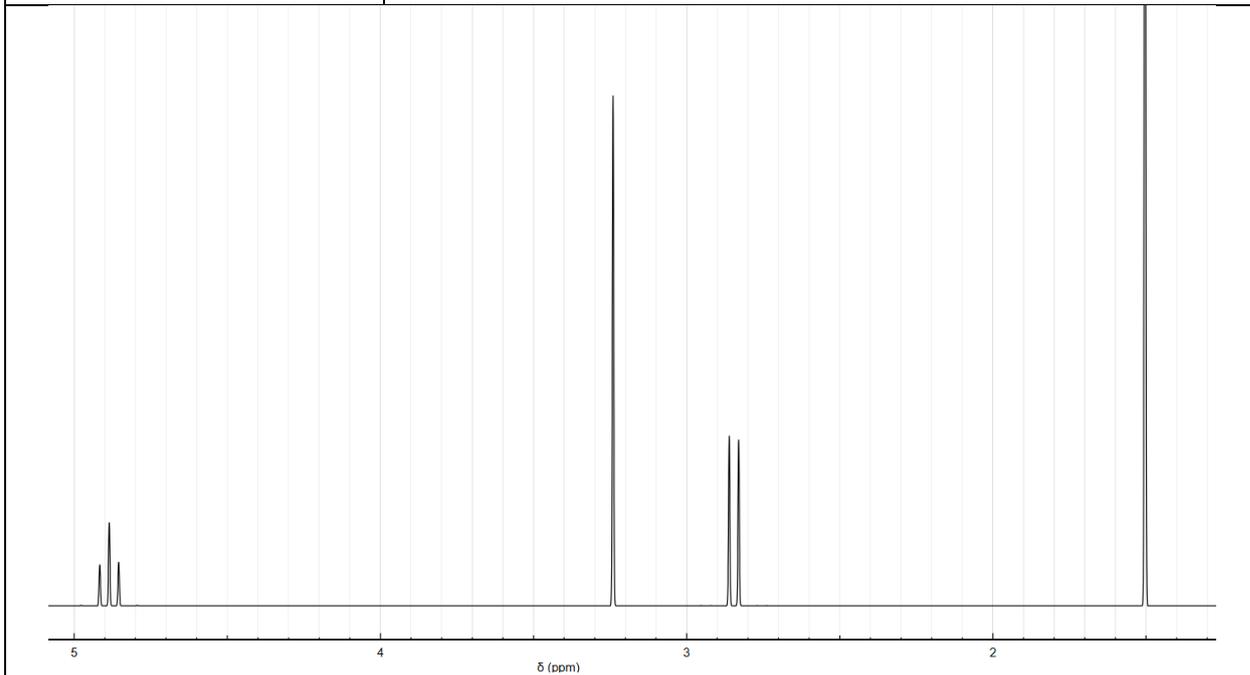
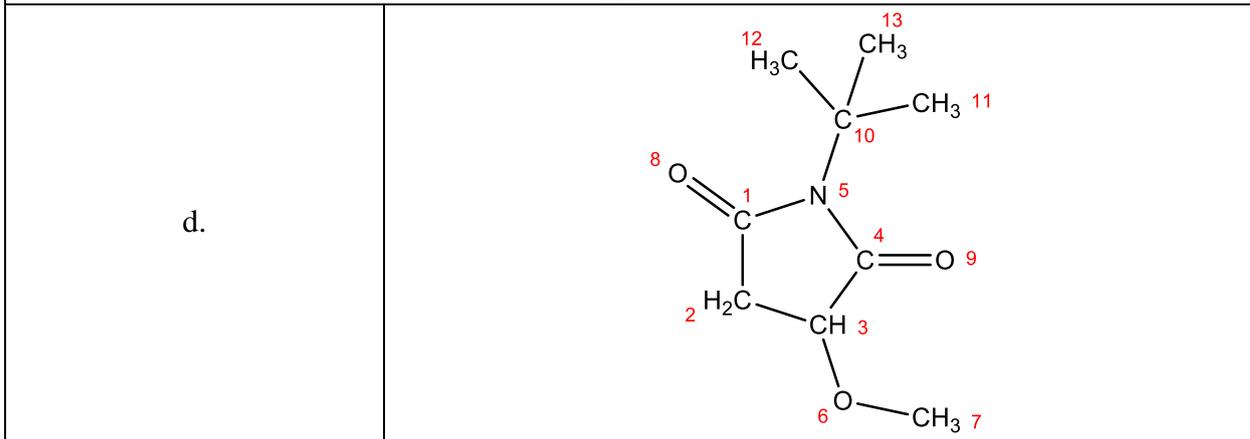
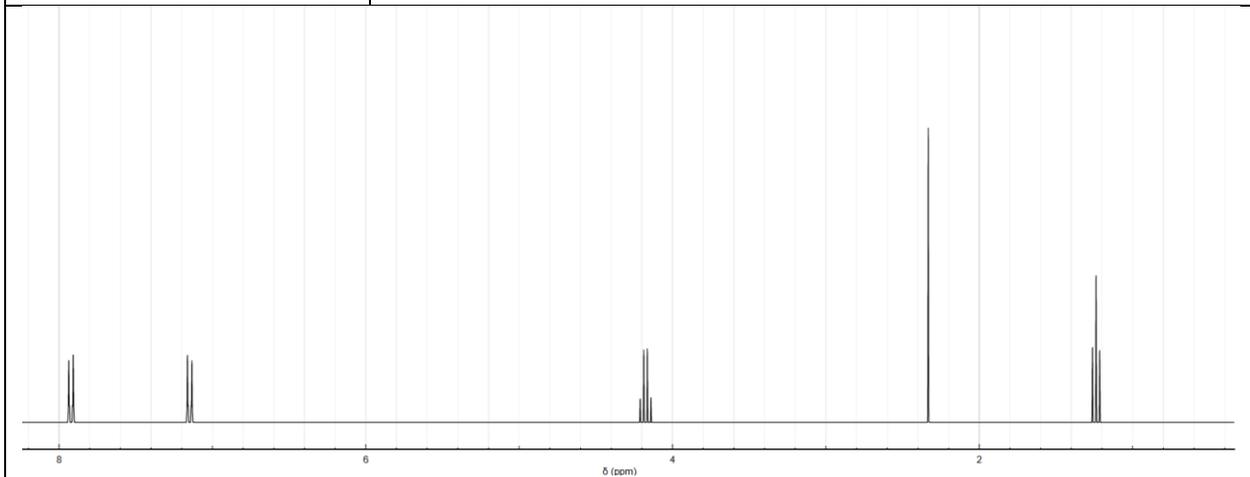
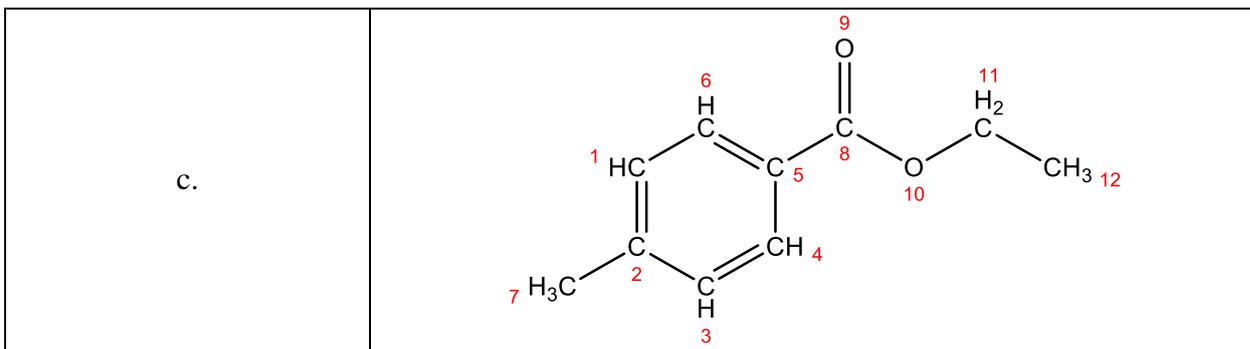
Число пиков, на которые расщепляется сигнал от эквивалентных протонов, называют мультиплетностью. В простых случаях пользуются правилом: мультиплетность сигнала от эквивалентных протонов равна  $n + 1$ , где  $n$  – число протонов, находящихся при соседних атомах углерода. Обратите внимание, что атомы кислорода и азота этому правилу не подчиняются (не дают мультиплеты) из-за подвижности протонов, находящихся на них.

Например, спектр соединения  $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$  будет выглядеть так:

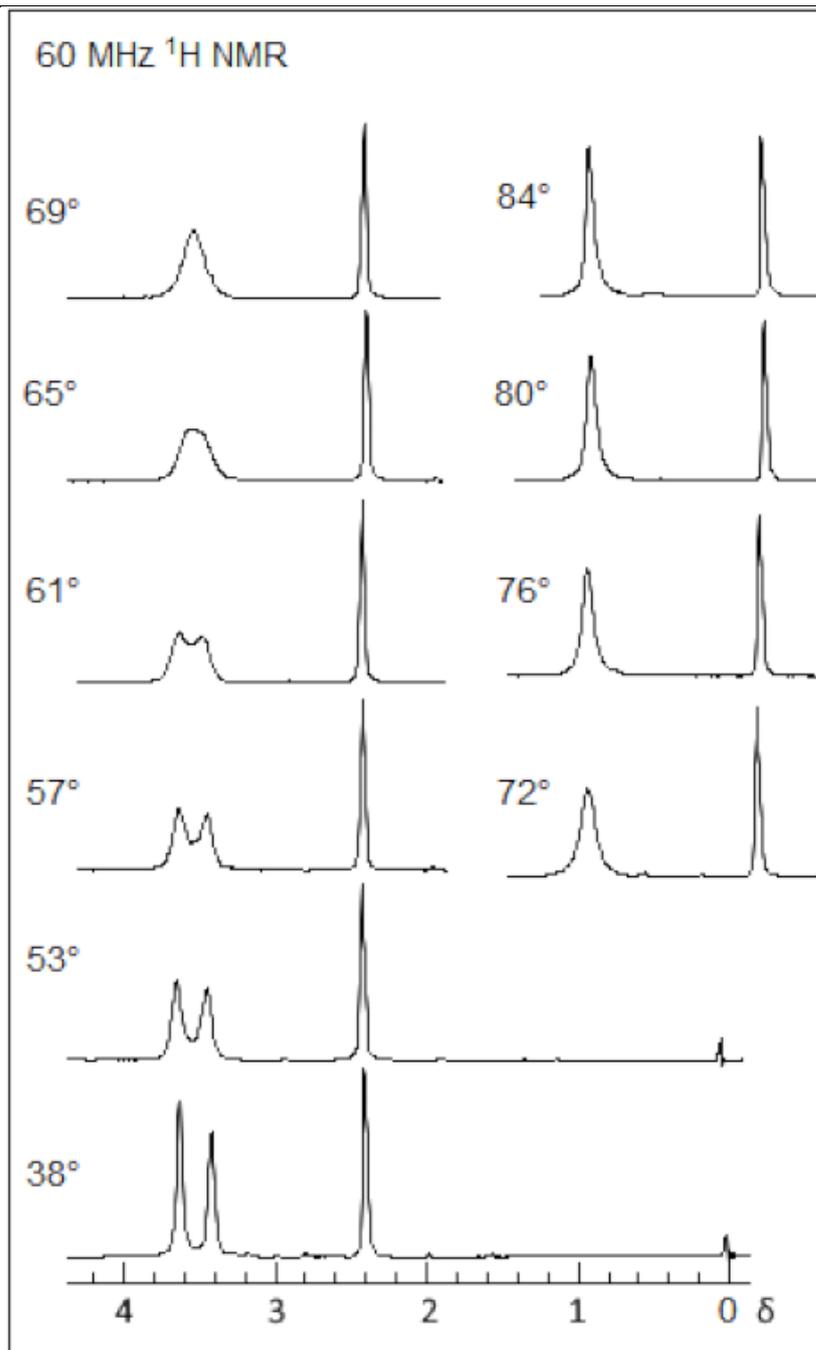
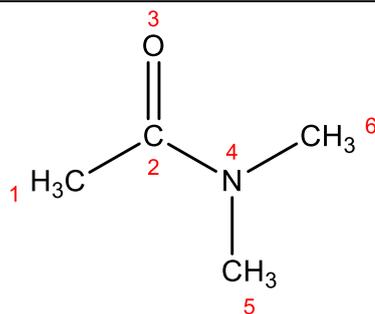


4. Соотнесите сигналы на следующих спектрах

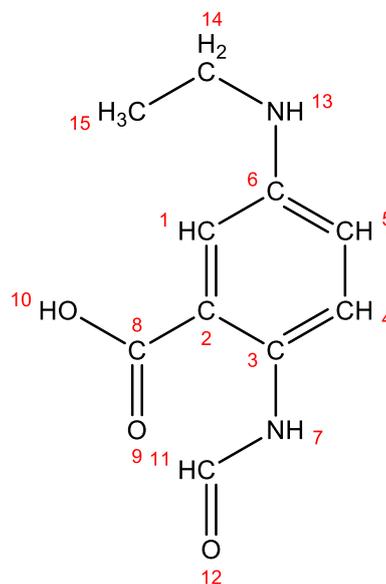




5. Ниже показаны спектры, полученные при разных температурах, попробуйте объяснить, почему два разных сигнала от двух метильных групп при азоте превращаются в один при повышении температуры.



6. Нарисуйте примерный спектр  $^1\text{H}$  ЯМР приведенного ниже соединения. В случае протонов  $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$  их порядок друг относительно друга на шкале химического сдвига принимается любой. Не забудьте подписать, к какому типу водородов какой сигнал относится, также не забывайте учитывать мультиплетность сигнала.



7. Как вы думаете, почему, если для получения  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра соединения из пункта 6 в качестве растворителя использовать  $\text{D}_2\text{O}$ , который не дает сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, то пропадет один из сигналов соединения? Какой сигнал пропадет? Подумайте какой из растворителей еще можно использовать, чтобы пропал этот сигнал?

8. Почему растворители для ЯМР чаще всего имеют высокую цену?