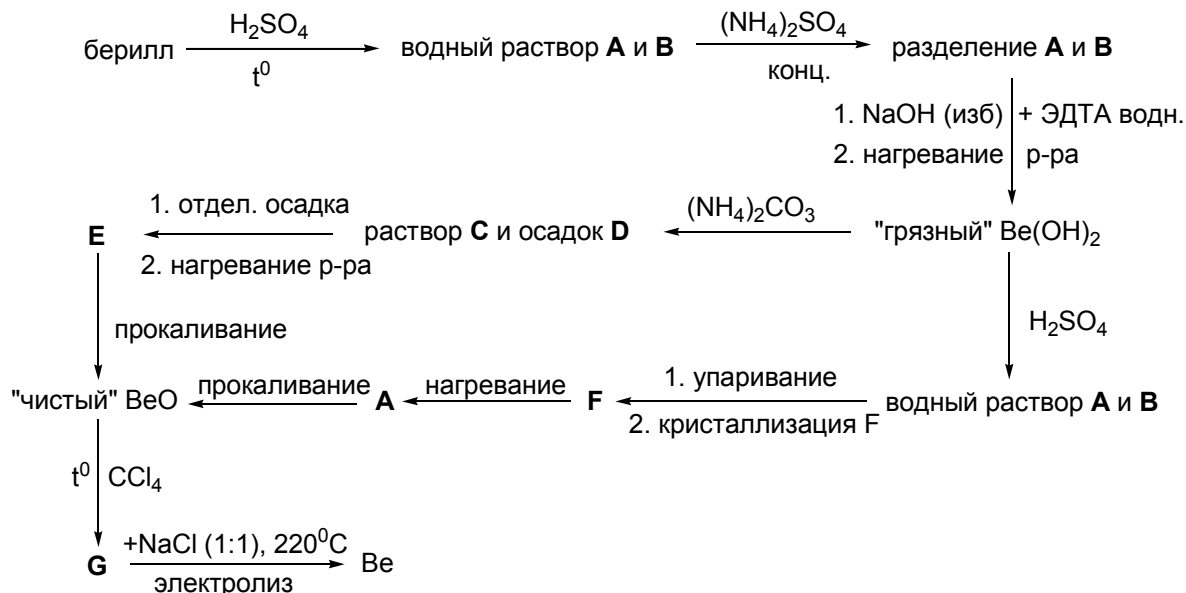


Задача 1

Берилл – сложный оксид бериллия, алюминия и кремния, являющийся основным минералом бериллия. Ниже представлена схема получения металлического бериллия, имеющего огромное значение для атомной энергетики.



При обработке раствора **A** и **B** $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ один из катионов осаждается на 75%.

Состав некоторых соединений представлен в таблице:

Соединение	C	E	F
$\omega(\text{Be}), \%$	5.45	16.1	5.08
$\omega(\text{O}), \%$	58.1	71.4	72.3
$\omega(\text{H}), \%$	4.85	1.79	4.52

- Для берилла весовое соотношение $\text{Be} : \text{Al}$ составляет приблизительно 1 : 2, а мольное соотношение $\text{Si} : \text{O} - 1 : 3$. Определите простейшую формулу этого минерала.
- Определите вещества **A** – **G**. Напишите уравнения реакций с участием соединений бериллия, представленных на схеме.
- Какой катион переходит в осадок при обработке $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$? Какой из катионов отделяется с помощью ЭДТА?
- Предложите структуру аниона, входящего в состав **C**.

Задача 2

В промышленности применяют три основных метода полимеризации этилена:

- при высоком давлении (100-200 МПа), температуре 180-200°C в присутствии пероксидов (метод I);

- 2) при среднем давлении (3-7 МПа), температуре 120-150°C в присутствии оксидов переходных металлов (метод II);
- 3) при низком давлении (0.2-0.6 МПа), температуре 60-70°C в присутствии катализаторов Циглера-Натта (метод III).

Катализатор Циглера-Натта получают смешиванием основного катализатора (А) и сокатализатора (В). Известно, что взаимодействие 10.00 г А (бесцветная летучая жидкость) с избытком воды приводит к образованию 0.2627 моль этана. Взаимодействие В (бесцветная летучая жидкость) с избытком воды приводит к образованию объёмного белого осадка. При добавлении к полученной смеси металлического цинка выделяется газ и появляется фиолетовое окрашивание, а добавление к ней пероксида водорода в щелочной среде вызывает появление желтого окрашивания. Известно, что взаимодействие фильтрата, полученного после отделения осадка, с раствором нитрата серебра приводит к образованию белого осадка. Плотность В по водороду (в предположении, что молекулы не ассоциированы в парах) равна 95.

1. Приведите формулы А и В.
2. Приведите схемы механизмов стадий роста цепи для методов I и II.

Поскольку А взрывоподобно реагирует с соединениями, содержащими гидроксильные группы (например, с метанолом) и самовоспламеняется при контакте с воздухом, то в промышленности вся система продувается азотом и процесс осуществляется жидкофазным методом – посредством пропускания этилена через раствор катализаторов в жидких углеводородах.

3. Приведите уравнения реакций А с метанолом и с воздухом.
4. Заполните в функциональной схеме метода III в листе ответов пропущенные названия процессов (впишите номера в квадраты) и применяемых веществ (впишите буквы в кружки), используя данные, приведенные под схемой.

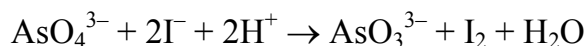
Задача 3

Для определения количества металла А применили следующий способ. К анализируемому раствору хлорида А добавили избыток иодида калия, причем образовавшийся вначале осадок растворился. Раствор подщелочили, ввели в него 40%-ный раствор формальдегида и встряхивали в течение 3 мин, при этом образовалась темная взвесь, а в растворе появился формиат-ион. Суспензию подкислили уксусной кислотой, добавили 5.00 мл 0.0998 М раствора I₂ в избытке KI и

оттитровали непрореагировавший иод 0.0500 М раствором тиосульфата. На титрование пошло 8.70 мл этого раствора, что позволило рассчитать массу А в пробе, которая оказалась равной 56.5 мг (в пересчете на металл).

1. Определите металл А. Запишите уравнения реакций, протекавших при проведении анализа.

2. В кислом растворе арсенат окисляет иодид до иода согласно уравнению:



В присутствии же избытка хлорида металла А в кислом растворе, наоборот, арсенит можно оттитровать иодом. На чем основана такая возможность? Запишите уравнение реакции иода с раствором хлорида А и реакции титрования арсенита иодом в кислой среде в присутствии хлорида А.

3. Выберите из приведенных веществ индикатор для титрования арсенита иодом в присутствии А: дифениламин, образующий сине-фиолетовый продукт окисления с сильными окислителями; крахмал, образующий синий комплекс с иодом; сульфид натрия, образующий окрашенное соединение с ионами металла А; молибдат аммония, образующий с арсенатом гетерополисоединение желтого цвета.

4. Еще один способ определения соединений А заключается в следующем. Восстанавливают соль А до металла с помощью арсенита в щелочной среде и затем оттитровывают избыток последнего иодом. При титровании избытка арсенита израсходовано 7.80 мл 0.0998 М раствора I₂. Рассчитайте количество оттитрованного арсенита (v_{As}, моль) и соли А (v_A, моль), если для восстановления соли А было введено 10.00 мл 0.2020 М арсенита. Запишите уравнения реакций.

Задача 4

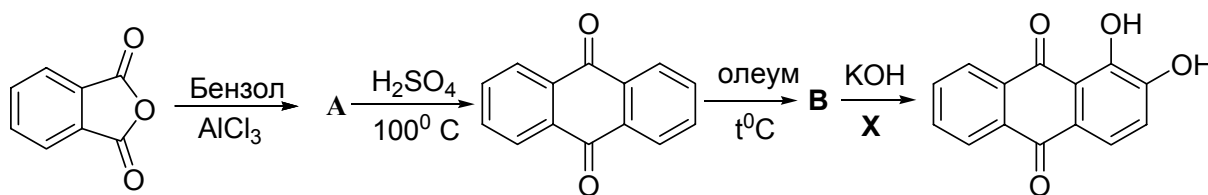
Это первая публикация никому на тот момент не известного юного химика (ему было тогда 19 лет), посвящена исследованию полученного им неокрашенного вещества Х. При нагревании 200 мг этого вещества с 8 г оксида меди (II) образуется газовая смесь с плотность по воздуху 1.333, объем которой при пропускании через раствор гидроксида калия уменьшается в три раза. При добавлении к 2.266 г вещества избытка разбавленного раствора соляной кислоты образуется 2.171 г белого осадка, не растворимого в разбавленной азотной кислоте, но растворимого в водном растворе аммиака. При обработке навески 2.552 г исходного вещества избытком водного раствора хлорида калия образуется 1.202 г белого осадка.

1. Определите состав соединения, синтезированного юным химиком.
2. Напишите уравнение реакции термического разложения этого соединения.
3. Запишите уравнение реакции разложения этого соединения в присутствии оксида меди (II).
4. Напишите уравнения реакций исследуемого вещества с соляной кислотой и раствором хлорида калия.
5. По современным данным рентгеноструктурного анализа этому соединению соответствуют три вида межатомных (валентных) расстояний (длин связи): 218, 125 и 116 пм. Определите, длинам связей между какими атомами соответствуют эти значения.
6. Дентатность лиганда в исходном соединении равна двум, координация его осуществляется только одним типом атомов. Координационное число центрального атома (иона) в исходном соединении и в продукте реакции его с хлоридом калия одинаково. Нарисуйте строение исходного соединения и продукта его взаимодействия с хлоридом калия (укажите последовательность соединения атомов и приближенные значения валентных углов).
7. Десять лет спустя другой химик (соотечественник, на три года старше) получил соединение, имеющее аналогичный качественный и количественный состав, но отличающееся по свойствам (в первую очередь – скоростью термического разложения). Напишите уравнения реакций получения этого соединения.

Задача 5

Вплоть до 1869 г. ализарин добывали из марены красильной, корни которой содержат его в виде гликозида. Раньше ализарин использовали в качестве красителя, а теперь применяют в аналитической химии.

1. Расшифруйте схему промышленного синтеза ализарина.



2. Еще в 1915 г. ализарин был предложен в качестве фотометрического реагента на алюминий, однако из-за плохой растворимости в воде применяют обычно не сам ализарин, а «ализариновый красный» – моносulфопроизводное ализарина,

получаемое его сульфированием. Приведите формулу ализаринового красного.

3. Образец сплава олова и алюминия массой 0.624 г растворили в HCl в колбе объемом $V_1 = 1000$ мл и довели раствор до метки. Из полученного раствора отобрали аликвоту объемом 10.00 мл и разбавили до $V_2 = 1000$ мл. Из последнего раствора отобрали две аликвоты. К первой добавили ализариновый красный и определили оптическую плотность: $A_1 = 0.693$. Ко второй части добавили пирокатехиновый фиолетовый и также определили оптическую плотность: $A_2 = 0.418$. Длина оптического пути 1.00 см, pH 3.9. Раствор не содержит мешающих ионов. Определите состав сплава (%).

Реагент, металл		Длина волны, нм	Молярный коэффициент поглощения ϵ
Ализариновый красный	Al	500	$3.7 \cdot 10^3$
	Sn	500	$4.5 \cdot 10^3$
Пирокатехиновый фиолетовый	Sn	550	$3.3 \cdot 10^4$
	Al	550	0

4. Комплекс циркония с ализариновым красным можно использовать для определения фторида. Запишите уравнение реакции, на которой основан данный метод, если даны константы устойчивости: $\beta(\text{ZrF}_6^{2-}) = 1.2 \cdot 10^{22}$, $\beta(\text{ZrAliz}_4) = 3.4 \cdot 10^{18}$.

5. Основными материалами в технологии обогащения урана являются его фториды. Навеску смеси массой 0.325 г, содержащую тетрафторид урана (17% урана-235 и 83% урана-238 по массе) с примесью гексафторида, растворили в разбавленной азотной кислоте и осадили уран аммиаком. Осадок отфильтровали, промыли, а раствор перенесли в колбу объемом 100.0 мл, подкислили раствором азотной кислоты, добавили комплекс циркония с ализариновым красным и довели водой до метки. Измерили оптическую плотность раствора: $A = 0.061$. Используя данные градуировки (таблица), определите количественный состав смеси фторидов урана при допущении, что $v(^{235}\text{UF}_6) / v(^{235}\text{UF}_4) = v(^{238}\text{UF}_6) / v(^{238}\text{UF}_4)$.

c_F (моль/л)	0.020	0.040	0.060	0.080	0.100
A	0.077	0.065	0.054	0.044	0.036

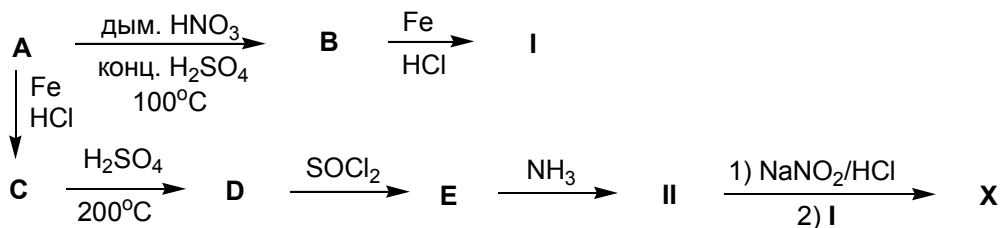
Задача 6

Многие годы любая, даже весьма незначительная рана могла оказаться смертельной из-за сопровождавшего ее заражения крови. Лишь в XX веке были

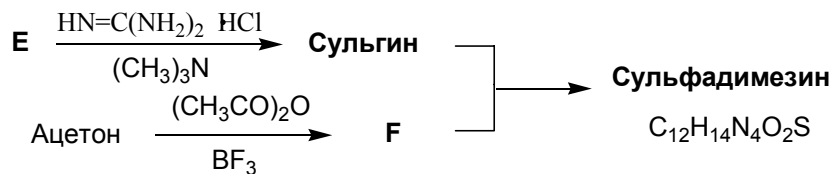
выделены первые природные и получены синтетические антибиотики. Одним из первых синтетических антибиотиков было вещество **X** (Г. Домагк, 1934 г.). На основе вещества **X** был синтезирован целый класс антибиотиков.

По данным спектроскопии ЯМР исходное вещество **A** содержит три типа атомов водорода и четыре типа атомов углерода. Результаты элементного анализа показывают, что содержание кислорода в молекуле **A** равно 26.0%.

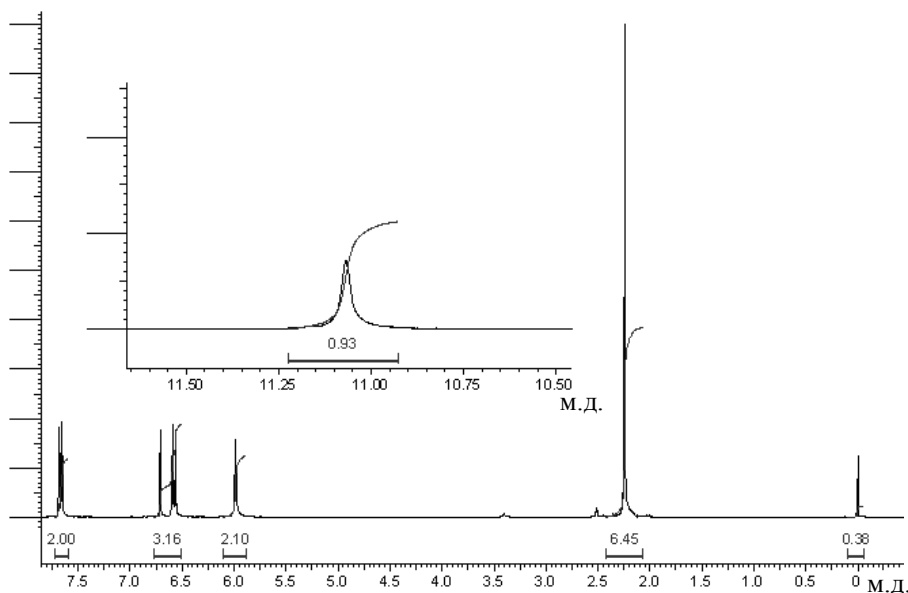
1. Перед вами схема синтеза **X**. Расшифруйте вещества, приведенные на схеме.



Антибиотики на основе действующего компонента вещества **X** до настоящего времени не потеряли своего значения. Ниже приведена схема синтеза таких препаратов, как **Сульгин** и **Сульфадимезин**



2. Расшифруйте схему и приведите структуры антибиотиков. Сделайте отнесение сигналов в приведенном для сульфадимезина спектре ПМР.

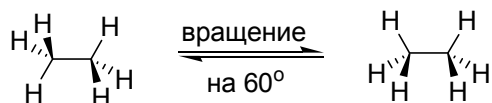


Задача 7

Конформация – одно из основных понятий современной стереохимии – характеризует взаимное расположение атомов в молекуле, которое может меняться

при вращении и изгибе связей. Для изображения различных конформаций используют два типа проекций

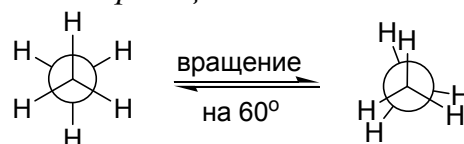
перспективные формулы



заторможенная

заслоненная

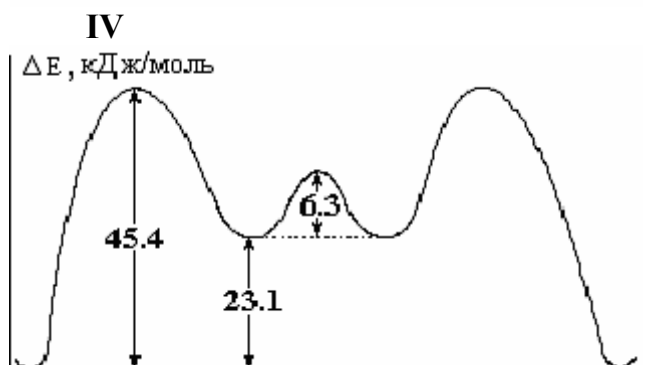
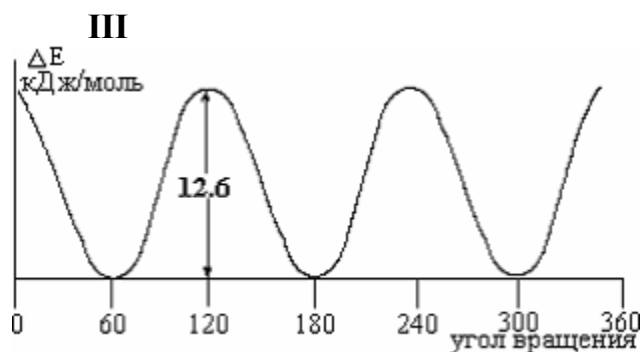
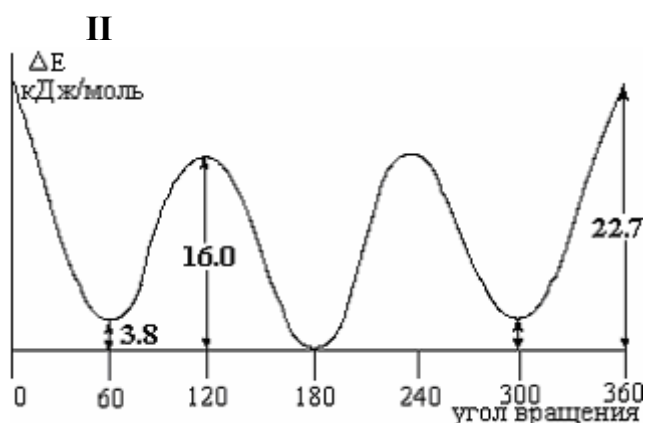
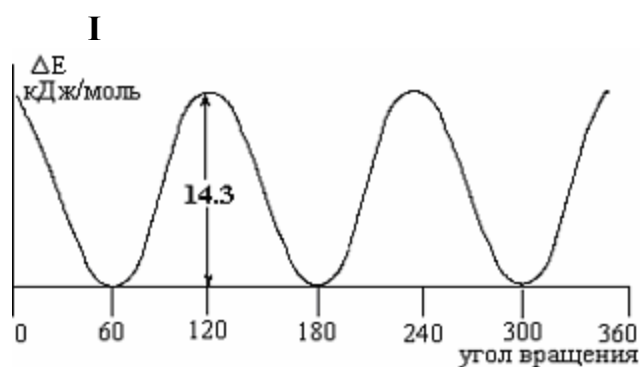
проекция Ньюмена



заторможенная

заслоненная

При обсуждении конформационного поведения системы обычно рассматривают конформации, соответствующие минимумам на поверхности потенциальной энергии (их называют *конформерами*), и конформации, соответствующие максимумам (переходные состояния). Ниже приведены зависимости потенциальной энергии от угла внутреннего вращения для этана, пропана, *n*-бутана и циклогексана.



1. Соотнесите рисунки и соединения, для которых приведены зависимости I-IV. Учтите, что энергия взаимодействия валентно не связанных групп Н-СН₃ ($E_{\text{H-CH}_3}$) больше чем Н-Н ($E_{\text{H-H}}$)
2. Приведите проекции Ньюмена для неэквивалентных конформеров бутана и пропана и для конформаций, соответствующих переходным состояниям между ними, указав разность между энергиями каждой из конформаций и энергией самого стабильного конформера.

3. Вычислите E_{H-H} , E_{H-CH_3} и $E_{CH_3-CH_3}$ в заслоненных, а также $E'_{CH_3-CH_3}$ в скошенных («гош») конформациях алканов (считая что эти величины равны для всех алканов).
4. Значения ΔS^0 для перехода *n*-бутана из заторможенной (стабильной) конформации в скошенную (метастабильную) составляет -5.76 Дж/моль·К. Рассчитайте мольные доли конформеров *n*-бутана в равновесной смеси при 25°C .
5. При 800°C циклогексан существует в виде равновесной смеси *twist*-формы (25%) и формы кресла (75%). Вычислите мольную долю *twist*-формы циклогексана в смеси при 25°C . При вычислениях воспользуйтесь уравнением Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \text{ считая } \Delta H^0 \text{ не зависящей от } T.$$

Задача 8

Структуру сахаров в открытой форме изображают обычно с помощью проекционных формул Фишера. В этом случае углеродный скелет молекулы располагают вертикально, а все заместители – горизонтально (принято считать, что горизонтально расположенные заместители расположены над плоскостью листа – направлены к зрителю). В 1906 году американский химик Розанов (Нью-Йоркский университет) предложил использовать глицериновый альдегид в качестве стандартного соединения, с которым следует связывать конфигурацию углеводов (при этом карбонильная группа в проекции Фишера изображается сверху). Правовращающему (*dextrorotatory*) глицериновому альдегиду была приписана *D*-конфигурация; на проекционной формуле Фишера группа OH, находящаяся у асимметрического атома углерода, расположена справа. Всем остальным моносахаридам, независимо от направления вращения плоскости поляризации, приписывается символ *D* или *L* на основании конфигурации асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от карбонильной группы. Сахара относят к *D* или *L* ряду на основании того, куда направлена гидроксигруппа у самого нижнего асимметрического атома углерода. Для сахаров *D*-ряда OH-группа находится с правой стороны углеродного скелета, а для сахаров *L*-ряда – с левой.

1. Изобразите структурные формулы (в проекции Фишера) *D*-глицеринового альдегида и всех *D*-альдопентоз.

При обработке альдоз сильным окислителем – азотной кислотой – происходит окисление альдегидной и $-\text{CH}_2\text{OH}$ групп, в результате чего образуются

соответствующие дикарбоновые (сахарные) кислоты (реакция уравнивания концов).

2. Сколько сахарных кислот образуют *D*-альдопентозы? Изобразите их в проекции Фишера. Укажите, какие из них будут оптически активными, и изобразите их энантиомеры (зеркальные изомеры).

Диоксид селена используется в органической химии для проведения реакций гидроксирования в α -положение к связи $C=C$. Диэтиловый эфир *цис*-глутаконовой (пентендиовой) кислоты нагрели с двуокисью селена в этаноле. Реакционную смесь разделили на две части. Одну часть обработали перманганатом калия в слабощелочном растворе, вторую – перекисью водорода в растворе муравьиной кислоты, после чего подвергли гидролизу.

3. Напишите структурную формулу *цис*-глутаконовой кислоты. Какое количество **конечных** продуктов образуется (после гидролиза) в результате проведенных реакций? Напишите их структурные формулы (в проекции Фишера). Какие из них могут быть оптически активными? Изобразите их энантиомеры.