

РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

“Манвелян Манвел Гарегенович. Советский химик-неорганик, акад. АН АрмССР... Основные научные работы посвящены химии и комплексной переработке минерального сырья... Создал новые материалы – ереваниты, применение которых позволяет упростить производство различных стекол”.

Биографический справочник. В.А. Волков, Е.В. Вонский.

В результате экспериментальных исследований ереванита были получены следующие данные:

обработка образца массой m	осадок (20°C), г	остаток (900°C), г	газ (н.у.), л
термическое разложение	—	7.32	1.35
соляная кислота	—	3.61	1.35
фтороводородная кислота	10.6	—	1.35

1. Определите состав ереванита, если он содержит атомы только одного металла (Me). Напишите уравнения реакций.
2. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе получения из ереванита жидкого и оконного (75% SiO₂; 13% Na₂O и 12% CaO по массе) стекла.
3. С жидким стеклом можно сделать несколько очень красивых опытов. Пожалуй, наиболее интересный из них – “выращивание неорганического сада”. В жидкое стекло добавляют кристаллы различных солей алюминия, хрома и других металлов. Опишите процессы, происходящие при этом.
4. Определите температуру, при которой возможно разложение ереванита (переходами между кристаллическими модификациями всех веществ пренебречь, парциальное давление газа считать равным 1 атм).

Вещество	$\Delta_f H$ кДж/моль	S_f Дж/(моль·К)	$t_{пл}, ^\circ C$
Ереванит	-2030	183	нет данных
SO ₃ (газ)	-396.2	257.0	—
CO ₂ (газ)	-393.5	213.7	—
SO ₂ (газ)	-296.9	248.1	—
NO ₂ (газ)	34.2	240.1	—
SiO ₂ (тв.)	-901.4	47.9	1610
Me _x SO ₃	-1095.0	146.0	разлагается при 800 ⁰ C
Me _x CO ₃	-1129.2	135.0	858
Me _x SO ₄	-1387.9	149.6	884
Me _{x/2} NO ₃	-467.7	116.4	306.6
Me _x SiO ₃	-1535.0	113.9	1088

5. Предложите геометрическое строение газообразных оксидов, представленных в таблице.
6. Предложите строение анионов, существующих в жидком стекле.

Задача 2

Восстановление порошком металла **M** галогенида того же металла **A** в атмосфере аргона или азота приводит только к бинарным галогенидам **B**, **C** и **D**, сведения о составе, свойствах и структуре которых представлены в таблице:

Вещества	A	B	C	D
Цвет	белый	темно-зеленый	оранжевый	черный
$\omega(\text{Hal}), \% *$	60.9	53.9	43.8	28.0
КЧ(M) **	8(2)	8(2)	8(4)	6(5)
КЧ(Hal)	2, 1	2	2	1
Порядок сочленения атомов металла (M)	цепь	цепь	кластер	бислой

* Использовались величины атомных масс элементов, округленные до десятых.

** КЧ – координационное число. В скобках указано число связей **M–M**, длины которых меньше длины связей **M–Hal**.

Замечания:

- В соединениях **A–D** атомы металла занимают эквивалентные позиции, то же самое можно сказать об атомах галогена в **B**, **C** и **D**.

- Было показано, что при проведении реакции синтеза **C** в атмосфере азота образуется красное вещество **C'**, содержащее 43.2 % **Hal**, с КЧ(**M**) = 9 (4).

- Атомы **M** в **C** и **C'** образуют такой же полиэдр, как и атомы **Hal** в **A** и **B**.

1. Рассчитайте состав и приведите формулы **A**, **B**, **C** и **D**.

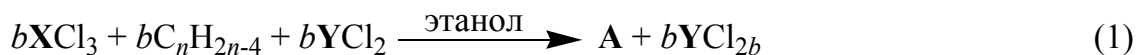
2. Напишите уравнения реакций, в результате которых образовались **B**, **C** и **D**.

3. Изобразите не менее двух соседних координационных полиэдров (КП) металла **M** в кристаллической структурах **A** и **B**. Приведите структуру молекулы **C**, а также фрагмент перпендикулярного сечения плоскости слоя **D**, содержащий не менее 8 атомов **Hal**.

4. Рассчитайте состав соединения **C'**. Предложите его структуру.

Задача 3

Распространенным способом синтеза металлоорганических соединений, играющих важную роль в каталитических превращениях, является взаимодействие солей *d*-металлов с углеводородами в присутствии восстановителей в спиртовых растворах. В 1964 г. G. Wilkinson синтезировал нейтральные диамагнитные комплексы **A** и **B**, в которых координационные числа металлов отличаются на единицу, по схемам:



Углеводород C_nH_{2n-4} является продуктом термодинамического контроля каталитической циклизации алкадиена и имеет в спектре ПМР 2 сигнала ($\delta = 2.36$ и 5.57 м.д.) с соотношением интенсивностей 2:1, а также 2 сигнала в ^{13}C ЯМР спектре (128.7 и 28.2 м.д.). В исходном углеводороде и в комплексах **A** и **B** отношение $\omega(C) : \omega(H) \approx n$; в комплексе **A**, содержание **X** $\omega(X) = 41.73$ мас.%, а в комплексе **B** $\omega(C) = \omega(Z) = 1.619 \omega(Y)$.

1. Расшифруйте структуру углеводорода и предложите его две наиболее устойчивые пространственные конформации.
2. Установите *d*-металлы **X** и **Z**, вычислив их атомные массы. В атомных массах используйте четыре значащие цифры.
3. Расшифруйте металл **Y** и укажите роль YCl_2 в реакциях (1) и (2).
4. Приведите формулы **A** и **B**, укажите в них степени окисления, координационные числа *d*-металлов и пространственную структуру углеводорода.
5. Укажите тип гибридизации **X** и **Z** в исходных веществах и в комплексах, установите тип полиэдра вокруг **X** и **Z** в **A** и **B**.
6. Опишите строение **A** и **B**, используя теорию кристаллического поля.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

В 1987 г. была открыта керамика, обладающая сверхпроводящими свойствами (ВТСП-керамика), имеющая состав $YBa_2Cu_3O_x$. Это вещество, в котором степень окисления атомов меди неодинакова (+2 и +3), легко теряет часть кислорода при нагревании и образует продукты переменного состава, соответствующие промежуточной формуле $YBa_2Cu_3O_x$. Средняя степень окисления меди может быть выражена как $(2 + p)$, где p – доля дополнительного заряда, приходящегося на каждый атом меди.

Для определения значения x в образцах ВТСП-керамики успешно используют иодометрический метод. Определение проводят по двум образцам – **A** и **B**. В первом опыте навеску керамики массой m_A растворяют в 1 М хлорной кислоте, после чего к образовавшемуся раствору добавляют избыток иодида калия. Выделившийся иод титруют объемом V_A раствора тиосульфата натрия известной концентрации c_T (моль/л) и определяют суммарное содержание меди. Во втором опыте навеску массой m_B растворяют в 1 М хлорной кислоте, содержащей иодид калия. Образовавшийся иод титруют объемом V_B раствора тиосульфата такой же концентрации c_T .

1. Напишите уравнение и подберите коэффициенты реакции растворения ВТСП-керамики $YBa_2Cu_3O_x$ в хлорной кислоте.
2. Напишите уравнение и подберите коэффициенты реакции меди(II) с иодидом.
3. Приведите уравнение реакции взаимодействия иода с тиосульфатом.
4. Напишите уравнение и подберите коэффициенты реакции растворения $YBa_2Cu_3O_x$ в хлорной кислоте в присутствии иодида калия.
5. Выведите формулу для расчета значения p , используя данные первого и второго экспериментов.
6. Приведите выражение для расчета значения x .
7. Установите брутто-формулу ВТСП-керамики, если на титрование навески массой $m_A = 0.1134$ г в опыте **A** израсходовано $V_A = 17.02$ мл раствора тиосульфата, а в опыте **B** на титрование навески массой $m_B = 0.1231$ г пошло $V_B = 22.17$ мл тиосульфата такой же концентраций c_T .

Задача 2

Проточно-инжекционный анализ (ПИА) – один из наиболее популярных способов автоматизации химического анализа. Установка ПИА представляет собой систему трубок, по которым растворы реагентов засасываются из бутылей, смешиваются, взаимодействуют и затем подаются в непрерывно работающий детектор (рис. 1). Анализируемый раствор несколько раз в минуту инжектируется в поток одного из реагентов, и когда зона образца, в которой прошла аналитическая реакция, проходит через детектор – например, через фотометр – регистрируются пики светопоглощения. В проточной системе имеются выполненные в виде спиралей участки, в которых завершается смешение растворов реагирующих веществ и протекает аналитическая реакция.

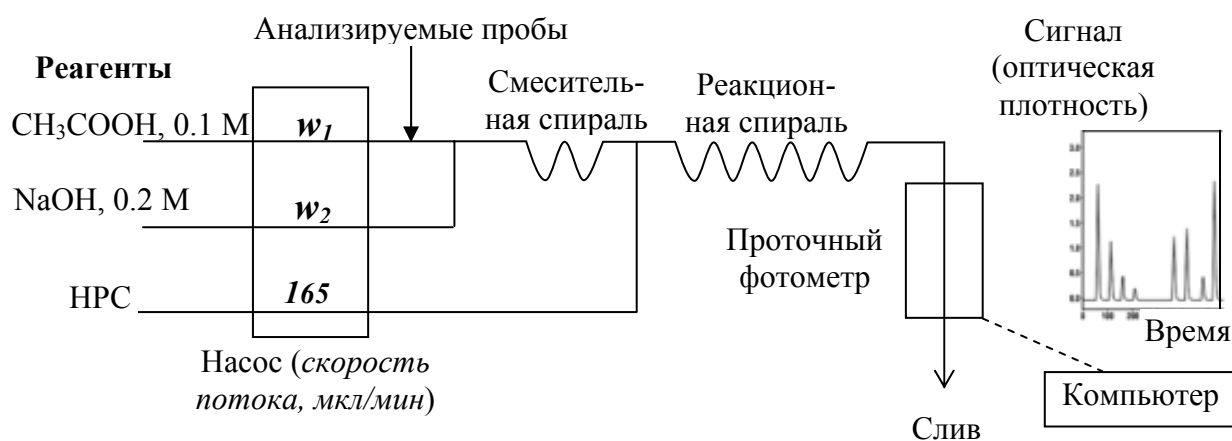


Рис. 1. Схема проточно-инжекционного анализатора

1. Концентрацию кобальта(II) определяют по образованию окрашенного комплекса с динатриевой солью 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты, называемой также нитрозо-R-солью (НРС). Комплекс имеет состав $\text{Co}(\text{НРС})_3$. У аналитика закончился буферный раствор (реакцию проводят при $\text{pH } 4.7 \pm 0.1$), и тогда он собрал проточную систему, изображенную на рис. 1. Требуется подобрать скорости подачи 0.1 М раствора уксусной кислоты ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) и 0.2 М раствора щелочи так, чтобы после их смешения образовался буферный раствор нужной кислотности (анализируемые пробы невелики по объему и не смещают pH). Скорость перекачивания растворов насосом определяется диаметром насосных трубок; у Вас имеются трубки, обеспечивающие скорости потока w : 116, 165, 382, 490, 572, 660 и

780 мкл/мин. Какие трубки (w_1 и w_2) Вы порекомендуете аналитику? Приведите расчеты.

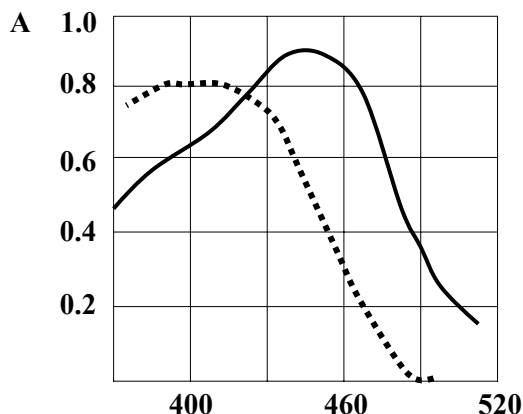


Рис. 2. Фрагменты электронных спектров поглощения $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора НРС (пунктир) и того же раствора после введения в него $3 \cdot 10^{-5}$ М кобальта(II) (сплошная кривая); А – оптическая плотность

2. В проточном фотометре в качестве монохроматора используют интерференционные светофильтры. Имеются светофильтры со значениями середины полосы пропускания через каждые 30 нм: 400, 430, ..., 520 нм. Выберите светофильтр для определения **минимально** возможных концентраций кобальта, располагая спектрами поглощения НРС и ее комплекса с кобальтом(II) (рис. 2). Рассчитайте предел обнаружения (минимальную концентрацию металла, которую можно заметить), если минимальный фиксируемый фотометром пик имеет оптическую плотность, равную 0.001. Считайте зависимость оптической плотности от концентрации линейной для всех концентраций.

3. Для данной методики компьютер прибора обрабатывает только линейные градуировочные зависимости. Выберите светофильтр, стремясь к тому, чтобы линейность зависимости оптической плотности от концентрации кобальта соблюдалась для **возможно более высоких** его концентраций (концентрация НРС постоянна: $2 \cdot 10^{-4}$ М).

4. Оцените значение константы устойчивости комплекса кобальта $\text{Co}(\text{НРС})_3$ по последней ступени, если линейность градуировочного графика (п. 3) соблюдается только при $C_{\text{Co}} \leq 4 \cdot 10^{-5}$ М, а при $5 \cdot 10^{-5}$ М оптическая плотность раствора при 490 нм А составила 0.55. Поглощением низших комплексов пренебречь.

Задача 3

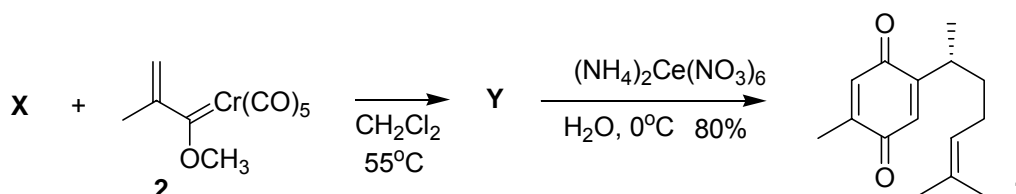
Фосфорная кислота H_3PO_4 – трехосновная: $K_1 = 7.52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6.31 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1.26 \cdot 10^{-12}$.

1. Рассчитайте значения pH в трех точках эквивалентности (pH_1 , pH_2 и pH_3) при титровании 0.100 М фосфорной кислоты 0.100 М раствором гидроксида натрия.
2. Определите индикаторную погрешность Δ титриметрического определения фосфорной кислоты по первой (индикатор – метиловый оранжевый, $\text{pT} = 4.0$) и второй (индикатор – фенолфталеин, $\text{pT} = 9.0$) ступеням.
3. Рассчитайте pH буферного раствора, образованного смешением одинаковых объемов 1.00 М растворов Na_2HPO_4 и Na_3PO_4 .
4. Как изменяется pH буферного раствора при разбавлении в 10 раз?
5. Буферная емкость (π) определяется числом молей сильной кислоты или щелочи, которые нужно добавить к 1.00 л раствора, чтобы изменить его pH на единицу. Определите буферную емкость раствора, описанного в пункте 3.
6. Сравните буферные емкости растворов №1 (1.00 М Na_3PO_4 /1.00 М $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 1/1$, буферная емкость π_1) и №2 (1.00 М Na_2HPO_4 /1.00 М NaH_2PO_4 , буферная емкость π_2).
7. При каком молярном соотношении компонентов буферного раствора его емкость будет максимальной? Подтвердите расчетом.

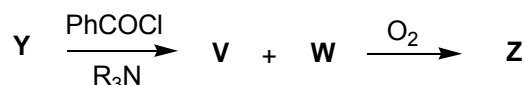
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

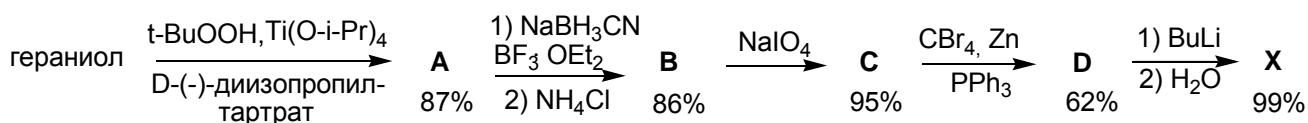
В 2005 г. был описан синтез природного соединения (-)-куркухинона (**1**), проявляющего широкий спектр антибактериальной активности. Ключевой стадией синтеза было взаимодействие карбенового комплекса хрома (**2**) с углеводородом **X** с последующей обработкой реакционной смеси нитратом церия аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$:



Для определения структуры интермедиата **Y** реакционную смесь обрабатывали бензоилхлоридом. При этом образуются два диастереомера **V** и **W**, содержащие 19.67% кислорода. При выдерживании на открытом воздухе они постепенно превращаются в соединение **Z**, имеющее молекулярную формулу $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_3$.



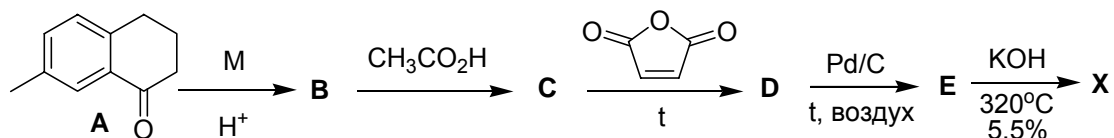
Соединение **X** было синтезировано из гераниола ((E)-3,7-диметилнокта-2,6-диен-1-ола) с использованием асимметричного эпоксирирования по Шарплессу и последующих трансформаций согласно схеме:



1. Напишите структурную формулу гераниола.
2. Расшифруйте приведенные схемы и определите структуры всех упомянутых соединений, указывая абсолютную конфигурацию хиральных атомов.
3. Напишите структурную формулу продукта последовательного взаимодействия **A** с бензилбромидом (в присутствии основания) и метилмагниййодидом.
4. Рассчитайте, какое количество куркухинона можно получить из 2.000 г гераниола, учитывая выход на каждой стадии превращения.

Задача 2

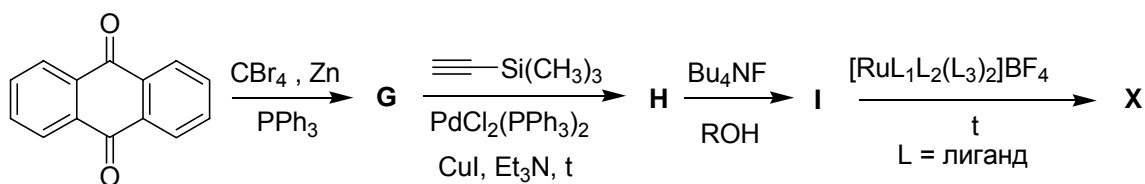
Углеводород **X** уже много лет привлекает к себе внимание химиков-органиков благодаря своей структуре: он имеет симметрию молекулы бензола, а в его ^1H ЯМР спектре присутствует только один сигнал при 8.8 м.д. Впервые это соединение было синтезировано в 1932 г. по сложной схеме с суммарным выходом в несколько десятых процента. В 1940 г. он был получен более простым путем из 7-метил- α -тетралона (**A**) с суммарным выходом 1.8%. Ниже приведена схема этого синтеза:



Обработка кетона **A** натрием в спирте приводит к образованию продукта **B1**, при действии амальгамы натрия в спирте образуется продукт **B2**, а реакция **A** с амальгамой цинка и соляной кислотой дает продукт **B3**. При этом массовые доли кислорода в **A**, **B1** и **B2** отличаются менее, чем на 0.5%.

1. Напишите уравнения реакций образования **B1**, **B2** и **B3**. Определите, какой из этих трех продуктов генерируется в синтезе углеводорода **X**.
2. При действии на **B** серной кислоты вместо **C** образуются два изомерных продукта. Изобразите структурные формулы этих продуктов и укажите, какой из них является основным, а какой – минорным.
3. Расшифруйте цепочку превращений. Напишите структуры продуктов **C**, **D**, **E** и **X**.
4. Сколько стереоизомеров **D** и **E** образуется в ходе этого синтеза?
5. Углеводород **X** при взаимодействии с 1,3,5-тринитробензолом образует кристаллическое соединение **F**. Приведите строение этого продукта.

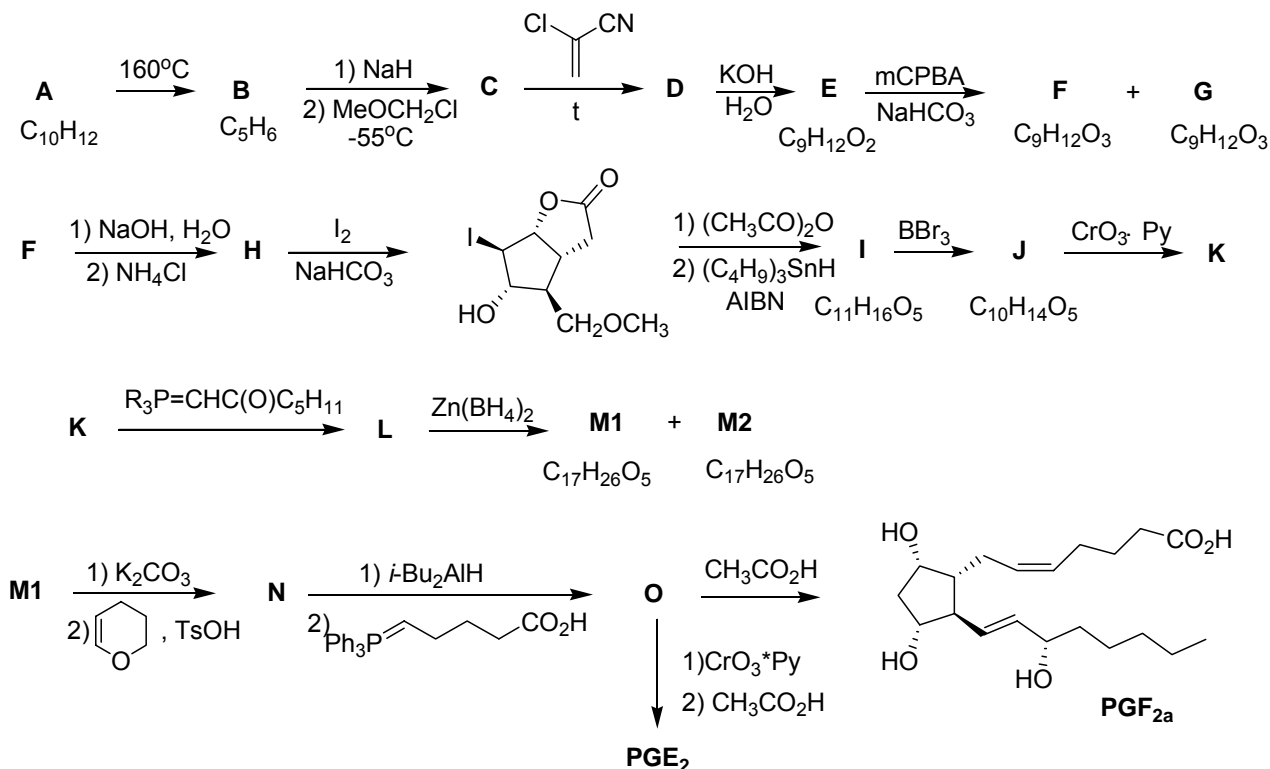
В 2005 г. был опубликован современный синтез соединения **X**, основанный на использовании металлокомплексного катализа, причем суммарный выход составил 84%:



6. Определите структуры соединений **G**, **H** и **I**, если известно, что соединение **I** является изомером **X**.

Задача 3

Простагландины (PG) – это класс гормонов, которые в небольших концентрациях содержатся почти во всех человеческих тканях и жидкостях. Предполагается, что они играют важную роль в контроле беременности, гипертонии, раковых опухолей, астмы и пр. Ниже приведена одна из схем синтеза простагландинов **PGF_{2α}** и **PGE₂**.



Сокращения: mCPBA – *m*-ClC₆H₄CO₃H, *мета*-хлорнадбензойная кислота; AIBN – азобис(изобутиронитрил), Me₂C(CN)N=NC(CN)Me₂; Py – пиридин, TsOH – *n*-CH₃C₆H₄SO₃H

1. Напишите структурные формулы **A** – **O** и простагландина **PGE₂**.
2. В условиях, приведенных на схеме (–55°C), из **B** образуется только один продукт **C**. Однако при комнатной температуре получается смесь изомерных продуктов. Напишите их структурные формулы.
3. Обработка **E** *мета*-хлорнадбензойной кислотой дает смесь продуктов **F** и **G**. Тщательное изучение этой реакции показало, что использование H₂O₂ и NaOH позволяет получить только соединение **F**, а при действии CF₃CO₃H образуется только **G**. На основании этих данных предложите механизм образования соединения **F**.

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1

В состав олигосахаридов “могут входить остатки ... разных моносахаридов. Каждый моносахаридный остаток может находиться в одной из четырех возможных циклич. форм и соединяться с любой гидроксильной группой соседнего остатка. Отсюда следует, что ... три разные гексозы дают 4896 изомерных трисахарида.” Химическая энциклопедия.

Природный трисахарид **X**, состоящий их последовательно (слева-направо) связанных остатков моносахаридов **A**, **B** и **C**, имеет молекулярную массу 504.

X обработали иодистым метилом. Полученный метилированный трисахарид подвергли гидролизу в жестких (1 М H_2SO_4 , 100°C) и мягких (0.01 М H_2SO_4) условиях. Были получены следующие продукты:

- 1) жесткие условия: смесь 2,3,4,6-тетраметил-, 2,3,4-триметил- и 1,3,4,6-тетраметилмоносахаридов;
- 2) мягкие условия: 1,3,4,6-тетраметилпроизводное **C** и метилированный дисахарид **Y**.

Дисахарид **Y** повторно обработали иодистым метилом, после чего подвергли гидролизу в жестких условиях. Были получены следующие продукты: 2,3,4,6-тетраметил- и 1,2,3,4-тетраметилмоносахариды.

В результате полного гидролиза **X** с последующим разделением полученных моносахаридов выяснилось, что **C** полностью идентичен одному из продуктов гидролиза сахарозы. В слабосредственной среде **B** и **C** превращаются друг в друга.

Для идентификации **B** был проведен циангидринный синтез (присоединение HCN с последующим гидролизом до карбоновой кислоты). После окисления продуктов концентрированной азотной кислотой, были получены одна оптически активная (**D**) и одна оптически неактивная (**E**) дикарбоновые кислоты.

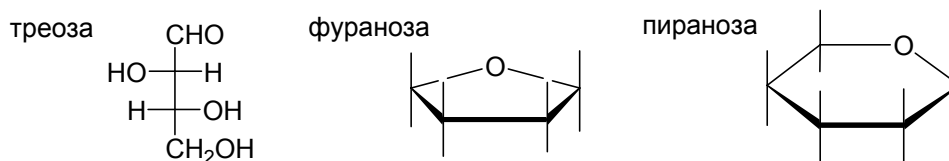
Окисление **A** концентрированной азотной кислотой привело к оптически неактивной дикарбоновой кислоте **F**. Моносахарид **A** может быть получен двумя последовательными циклами циангидринного синтеза, если исходным соединением выступает *D*-треоза.

В трисахариде **X** остаток **A** связан с **B**, а остаток **B** связан с остатком **C** α -гликозидной связью.

1. Определите число атомов углерода в моносахаридах **A**, **B** и **C**.

2. Изобразите соединения, образующиеся при гидролизе D-сахарозы, в проекции Хеурса (циклической форме).
3. Изобразите моносахарид **С** в проекции Хеурса.
4. Изобразите соединения **Д** и **Е** в проекции Фишера.
5. Изобразите моносахарид **В** в проекции Хеурса.
6. D-треозу подвергли двум последовательным циклам циангидринного синтеза, после чего продукты окислили концентрированной азотной кислотой. Изобразите в проекции Фишера все возможные структуры шестиуглеродных продуктов и укажите, какой из изомеров соответствует **Г**.
7. Изобразите структуру моносахарида **А** в проекции Хеурса.
8. В листе ответов изобразите возможные варианты промежуточного продукта окисления 4-третбутил-циклогексан-1-ола хромовым ангидридом. Отметьте крестиком соединение с наименьшей энергией. Эти данные будут полезны Вам для установления структуры **Х**.
9. Изобразите олигосахариды **У** и **Х** в проекции Хеурса.
10. D-Глюкоза входит в состав различных олиго- и полисахаридов, являясь самым распространенным моносахаридом на Земле. В листе ответов укажите основную причину такой высокой распространенности производных D-глюкозы.

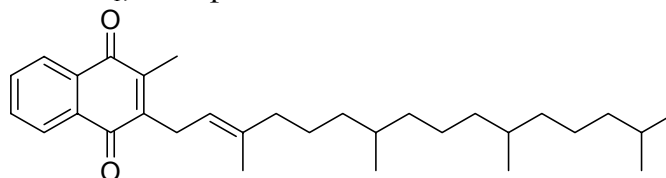
D-треоза в проекции Фишера и заготовки для изображения моносахаридов в проекции Хеурса:



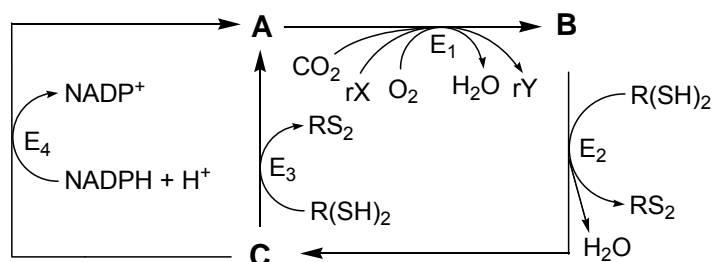
Задача 2

Витамин К играет ключевую роль в системе свертывания крови, участвуя в качестве кофактора (функционально активной небелковой части фермента) в синтезе ряда белковых факторов свертывания крови: II, VII, IX и X.

Структура витамина K_1 , или филлохинона:



Ниже представлен цикл витамина К (**А**, **В** и **С** – его производные), отображающий схемы метаболических процессов, протекающих с его участием.



$R(SH)_2$ – дигидролипоевая (6,8-дитиооктановая) кислота; $NADP^+$ и $NADPH$ – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида фосфата; rX – остаток аминокислоты X , включенный в состав модифицируемого белка, rY – остаток аминокислоты Y , включенный в состав модифицированного белка; $E_1 - E_4$ – ферменты, катализирующие соответствующие реакции. Одна из аминокислот (X или Y) является канонической, то есть входит в состав 20 аминокислот, из которых построены белки.

Реакции, катализируемые ферментами E_3 и E_4 , включают неидентичные доноры протонов. В отличие от реакции с E_3 , реакция, ускоряемая E_4 , протекает только при условии высокой концентрации метаболита C .

Аминокислота Y (молекулярная масса менее 200) содержит углерод (37.70%), водород (4.71%), азот (7.33%) и кислород.

1. Изобразите все возможные варианты структуры Y , удовлетворяющие представленным выше данным. Приведите необходимые расчеты.
2. Изобразите все возможные варианты структуры аминокислоты X , если известно, что X и Y содержат в своей структуре по одному хиральному центру.
3. Изoeлектрические точки X и Y лежат в одной области (здесь используется грубое деление шкалы pH на три области: кислую, нейтральную и щелочную). Изобразите окончательно установленные Вами структуры X и Y .
4. Изобразите структуры производных витамина К (А–С), исходя из того, что полиизопреноидная цепь в молекуле витамина К не модифицируется в ходе цикла, а одно из производных витамина содержит три цикла в своей структуре.

Процесс коагуляции крови включает множество этапов, в том числе непосредственное взаимодействие между факторами свертывания крови. Информация о некоторых факторах коагуляции представлена ниже.

номер	I	II	IV	VIII	XIII
название фактора	фибриноген	протромбин	ионы Ca^{2+}	антигемофильный фактор	фибриностабилизирующий фактор
М, кДа	340	72	0.04	330	32

5. Для взаимодействия с каким из факторов крови, приведенных в таблице,

необходима модификация фактора Π по реакции, катализируемой ферментом E_1 ?

Пациенты с имплантированными искусственными клапанами сердца пожизненно принимают внутрь лекарственные средства – обратимый ингибитор ферментов E_2 и E_3 , например, варфарин. Наиболее грозным осложнением длительного приема варфарина является возникновение кровотечений в результате значительного снижения свертывающего потенциала крови, в которой присутствуют, вместо нормальных, дефектные факторы коагуляции, содержащие сниженное число rY .

6. Из приведенных в листе ответов вариантов медикаментозной остановки кровотечения вследствие передозировки варфарина выберите один наиболее точный, исходя из того, что в организме человека все ферменты цикла витамина К присутствуют как в норме, так и при патологии.

Задача 3

Растворы полимеров подчиняются правилу фаз Гиббса, которое для конденсированных систем имеет вид: $\Phi + C = K + 1$, где Φ – число фаз, K – число компонентов, C – число степеней свободы, т.е. число переменных, которое можно произвольно менять без изменения числа фаз. Графическим представлением правила фаз Гиббса является диаграмма состояния, которая для двухкомпонентных систем имеет вид кривой растворимости в координатах температура-состав. Для систем полимер-растворитель состав выражают в весовых или объемных долях (f_2) полимера.

Минимальная температура, выше которой, и максимальная температура, ниже которой ни при какой концентрации раствора полимера не наблюдается расслоения в системе, называются соответственно верхней критической температурой растворения (ВКТР) и нижней критической температурой растворения (НКТР).

1. На приведенных в листе ответов диаграммах состояния четырех растворов полимеров заштрихуйте области растворимости и отметьте положение ВКТР и НКТР.

Уравнение состояния полимерного раствора связывает приведенное осмотическое давление раствора (π/C_2) с температурой (T), концентрацией полимера (C_2) и индивидуальными характеристиками компонентов:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + RTA_2 \quad A_2 = \frac{\rho_1}{M_1\rho_2} \left(\frac{1}{2} - \chi\right)C_2$$

где ρ_1 , ρ_2 и M_1 , M_2 - соответственно, плотности и молекулярные массы растворителя и полимера. Безразмерный параметр χ учитывает свободную энергию взаимодействий.

Сравнивая это уравнение с уравнением Вант-Гоффа для идеального раствора:

$$\pi = \frac{RTC_2}{M_2}$$

можно заключить, что второй вириальный коэффициент A_2 учитывает отклонение поведения полимерного раствора от идеального.

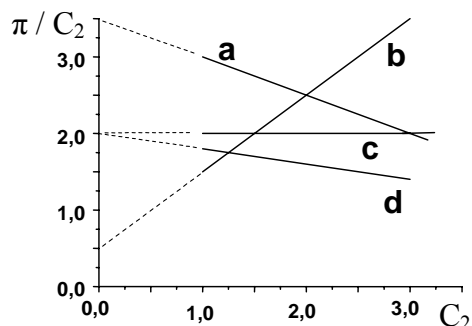
Существует некоторая температура θ ($\theta > 0\text{K}$), при которой система ведет себя как идеальная. При $T = \theta$ уравнение состояния полимерного раствора превращается в уравнение Вант-Гоффа, а взаимодействие полимер-растворитель компенсируется суммой взаимодействий полимер-полимер и растворитель-растворитель. Если система обладает и ВКТР и НКТР, то ей свойственны две θ -температуры.

При положительном отклонении от идеальности взаимодействие полимер-растворитель слабее суммы взаимодействий полимер-полимер и растворитель-растворитель. Система близка к расслоению ($A_2 < 0$). При отрицательном отклонении от идеальности взаимодействие полимер-растворитель сильнее суммы взаимодействий полимер-полимер и растворитель-растворитель ($A_2 > 0$). По величине A_2 можно судить о качестве данного растворителя для данного полимера: при $A_2 < 0$ растворитель плохой, при $A_2 > 0$ растворитель хороший.

2. На приведенных в листе ответов диаграммах состояния отметьте положения θ -температур и обозначьте области диаграмм, для которых $A_2 > 0$, $A_2 = 0$ и $A_2 < 0$.

3. На графике даны зависимости приведенного осмотического давления от концентрации полимера для четырех растворов полимеров. Проанализировав график, укажите в таблице в листе ответов, какие соотношения истинны, а какие ложны.

В таблице приведены значения осмотического давления при различных концентрациях полимера для его растворов в растворителях **a** и **b** при 20°C .



C_2 , г/л	1	2
$(\pi/C_2)_a$, Дж/г	$1.83 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$
$(\pi/C_2)_b$, Дж/г	$3.66 \cdot 10^{-2}$	$4.88 \cdot 10^{-2}$

4.1. Какими (хорошими или плохими) для полимера являются растворители **a** и **b**.

4.2. Рассчитайте молекулярную массу полимера.

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

При твердофазном синтезе в качестве исходных веществ часто используют хлориды металлов $\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$. Очень важную роль при этом играют равновесия между твердой и газовой фазами и формы, в которых хлорид находится в газовой фазе. Хлорид $\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$ возгоняется без разложения с образованием в зависимости от температуры $\text{MeCl}_{n(\text{Г})}$ или $(\text{MeCl}_n)_{\text{а}(\text{Г})}$. Для изучения возможных равновесий в вакуумированную ампулу ($V = 100$ мл) поместили 5.8370 г $\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$ и нагрели до 277°C . После установления равновесия давление в ампуле составило 0.8062 атм и осталось 5.2561 г твёрдого MeCl_n . Примите, что $\Delta_f H^0$ и ${}_f S^0$ не зависят от T и составляют:

Функция	$\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$	$\text{MeCl}_{n(\text{Г})}$	$(\text{MeCl}_n)_{\text{а}(\text{Г})}$
$\Delta_f H^0$, кДж/моль	-397	-253	-654
S^0 , Дж/(моль·К)	142	344	537

1. Укажите координаты, в которых зависимость давления P от температуры T для реакции $A_{(\text{ТВ})} \rightleftharpoons A_{(\text{Г})}$ будет линейной. Выведите уравнения этой зависимости для газов над $\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$.
2. Расшифруйте формулы хлоридов.
3. Выясните последовательность процессов, которые происходят при нагревании $\text{MeCl}_{n(\text{ТВ})}$. Вычислите температуры начала самопроизвольного протекания этих процессов.
4. Определите парциальные давления газов в ампуле при 727°C , если в ней после удаления твердой фазы остались газы, образовавшиеся при 277°C .
5. Приведите структурные формулы молекул, которые присутствуют в газовой фазе. Укажите тип гибридизации атома металла в них.
6. Какой хлорид металла из числа присутствующих в газовой фазе преимущественно участвует в реакции с $\text{CsCl}_{(\text{ТВ})}$ при 727°C (CsCl возгоняется при 1300°C)?
7. Укажите режим (область) реакции при 727°C , если величина энергии активации около 15 кДж/моль, а скорость практически не зависит от давления.

Задача 2

Процесс получения черно-белого фотографического изображения включает четыре стадии: экспонирование (фотолиз AgBr под действием света), проявление (обработка щелочным раствором $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), закрепление (обработка раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и промывка водой.

При фотолизе в микрокристаллах (МК) образуются центры чувствительности (ЦЧ), являющиеся кластерами Ag_4 . Они увеличивают скорость проявления (восстановление всего МК до Ag). Чувствительность фотослоя характеризуется пороговой чувствительностью $S_{D_0+0.1}$. Она обратна энергии, необходимой для того, чтобы после проявления образовалось изображение с оптической плотностью (D) экспонированных участков на 0,10 единиц D выше, чем на неэкспонированных (D_0). Предположим, что кубические МК с длиной ребра $4.2 \cdot 10^{-5}$ см расположены в один слой. Содержание серебра в фотослое 2.8 г/м^2 . Экспонирование осуществляется светом $\lambda = 550 \text{ нм}$ мощностью $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, который полностью поглощается МК. Кроющая способность серебра $\frac{m}{s} = 5.0 \text{ г/м}^2$ (m – масса Ag , создающая изображение с $D = 1.0$ на площади s).

1. Напишите ионные уравнения реакций, протекающих при экспонировании, проявлении и закреплении.
2. Используя значения ΔG^0 , кДж/моль для $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (–222), $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (–91), AgBr (–97), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (–514), $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ (–486), $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (–1027), OH^- (–157), Br^- (–104), H_2O (–237), установите: а) комплекс, преимущественно образующийся при закреплении; б) минимальное значение рН при проявлении, считая все активности, кроме активности OH^- стандартными ($F = 96500$). Подтвердите ваши выводы расчетом.
3. Вычислите число МК AgBr , содержащихся на 1 см^2 фотослоя ($\rho(\text{AgBr}) = 6.47 \text{ г/см}^3$).
4. Оцените время экспонирования, необходимое для получения изображения с $D = 0.50$. Считайте, что квантовый выход равен 1, а неэкспонированные МК не проявляются ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$).
5. Оцените $S_{D_0+0.1}$ фотослоя.

Задача 3

В 1957 г. была изучена кинетика реакции 1: $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5 + {}^{13}\text{CO} \rightarrow \mathbf{A}$, которая оказалась модельной для целого класса реакций, впоследствии названных реакциями внедрения или миграции лиганда. Реакция 1 имеет первый порядок по реагентам, в молекуле \mathbf{A} ${}^{13}\text{CO}$ связан с Mn. В ИК-спектрах соединений, содержащих CO группы, наблюдаются валентные симметричные колебания $\nu(\text{CO})$, см^{-1} : $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1895; 1863); \mathbf{A} (1885; 1860; 1720); $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (1980; 2020); $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (1722). Вместо ${}^{13}\text{CO}$ можно использовать другие нуклеофильные реагенты (L), например амины, фосфины, фосфиты и т.д.

Реакция 2: $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5 + (\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P} \rightarrow \mathbf{B}$ изучена в тетрагидрофуране, в избытке фосфита:

C(L), моль/л	0.0250	0.0500	0.100	0.125	0.500	0.750	1.00
$k_{\text{exper}} \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	4.12	5.85	7.41	7.83	9.41	9.66	9.75

ИК-спектры интермедиатов реакций 1 и 2 одинаковы, а спектры соединений \mathbf{A} и \mathbf{B} очень схожи в области $\nu(\text{CO})$.

1. Расшифруйте вещества. Изобразите структурные формулы \mathbf{A} , \mathbf{B} , $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и интермедиатов реакций 1 и 2, которые содержат трехчленный цикл.
2. Предложите двухстадийный механизм реакции 1 (k_1 ; k_{-1} ; k_2). Выведите кинетическое уравнение, считая концентрацию интермедиатов стационарной.
3. Методом стационарных концентраций выведите выражение скорости $\frac{dC(\mathbf{B})}{dt}$, если механизм реакции 2:



4. Считая, что реакция 2 идет практически до конца, упростите выражение скорости и приведите уравнение для k_{exper} . Преобразовав полученное выражение, укажите координаты, в которых экспериментальная зависимость $k = f(C)$ будет линейной.
5. Вычислите значения k_3 и k_{-3}/k_4 , используя данные из первой и последней колонок таблицы.
6. Оцените значение k_3 для других нуклеофильных реагентов L, если k_{-3}/k_4 равно $3.0 \cdot 10^{-3}$ для циклогексиламина и $5.1 \cdot 10^{-3}$ для трифенилфосфина.

Задача 4

Исследование структуры кристаллов основывается на изучении дифракционной картины, возникающей в результате отражения рентгеновского излучения атомными плоскостями кристаллической решетки. Дифрактограмма содержит набор узких максимумов, соответствующих уравнению Брэгга-Вульфа:

$$\lambda = 2d \sin \theta ,$$

где λ – длина волны, d – расстояние между плоскостями, а θ – угол отражения.

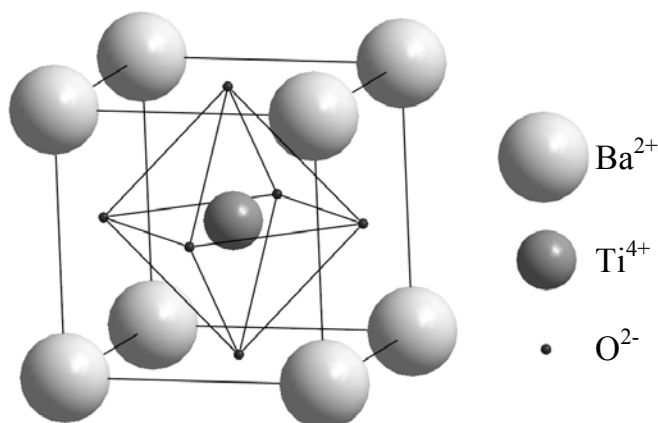
В случае кубических решеток расстояние d для любой серии плоскостей можно задать тремя натуральными числами h, k, l (выражающие число параметров элементарной ячейки, отсекаемых плоскостью на осях x, y и z) и параметром кубической решетки a в соответствии с выражением:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{N}{a^2}, \text{ где } N = h^2 + k^2 + l^2$$

Установить соответствие между 2θ и параметром a , подобрав hkl , значит *проецировать* дифрактограмму, как это сделано в таблице ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$):

2θ	20.722	29.470	36.301	42.164	47.426	52.277	61.154
h,k,l	1,0,0	1,1,0	1,1,1	2,0,0	2,1,0	2,1,1	2,2,0

1. По представленной таблице определите параметр кубической ячейки a , \AA .
2. Элементарная (кубическая) ячейка представителя одного из самых распространенных среди сложных оксидов типов структур изображена на рисунке:

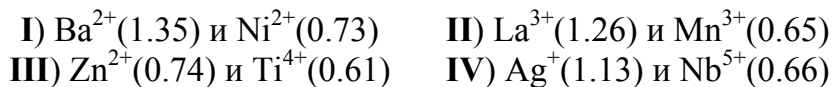


Используя рисунок, приведите стехиометрическую формулу этого структурного типа ($\text{Ba}_a\text{Ti}_b\text{O}_c$, где a, b и c – наименьшие целые числа). Ответ обоснуйте.

3. В 1926 году норвежский геохимик Виктор Гольдшмидт предложил критерий, определяющий возможность образования сложного оксида этого типа $\text{X}_a\text{Y}_b\text{O}_c$:

$$t = \frac{R_x + R_o}{\sqrt{2} \cdot (R_y + R_o)} ,$$

где R_X, R_Y, R_O – радиусы соответствующих ионов; для устойчивости структуры необходимо, чтобы $t = 1.00 \pm 0.20$. Выберите из перечня пар катионов те, которые могут образовать подобные структуры (в скобках – радиус иона, Å; $R_O = 1.40$ Å):

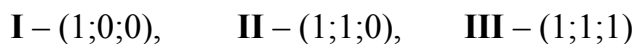


4. Для многих пар катионов реализуются искаженные варианты подобной структуры (a, b, c – стороны, α, β, γ – углы элементарной ячейки):

Структура	1)Кубическая (исходная)	2)Тетрагональная	3)Гексагональная	4)Ромбическая	5)Моноклинная
Соотношение между $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	$a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b < c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b < 0.7c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma > 90^\circ$

Рассмотрим соединение, содержащее Ba^{2+} и Ti^{4+} ($Ba_aTi_bO_c$). Далее просто *соединение*.

А) Из перечисленных в таблице искаженных структур выберите те, которые будут получаться при растяжении кубической ячейки, вдоль следующих векторов ($x; y; z$):



В) Рентгенофазовый анализ показал, что при закаливании *соединения* из п. № 1, максимум, соответствующий индексам исходной кубической решетки hkl (1 0 0), расщепился на 2 линии. Какая из модификаций, перечисленных в таблице, была получена при закаливании?

5. Ниже приведены значения 2θ , соответствующие максимумам дифрактограммы $K_2Na[AlF_6]$ ($\lambda = 1.54056$ Å). Проиндицируйте рентгенограмму и подсчитайте параметр кубической ячейки.

Определите тип решетки $K_2Na[AlF_6]$, если у примитивной присутствуют все возможные максимумы, у объёмноцентрированной кубической (ОЦК) решетки будут присутствовать максимумы с $h+k+l=2 \cdot p$, у гранецентрированной кубической (ГЦК) – с $h+k=2 \cdot n, k+l=2 \cdot m, h+l=2 \cdot t$, где p, n, m, t – натуральные числа.

2θ	18.918	21.879	31.159	38.353	44.599	48.817	50.166
2θ	55.367	59.040	64.899	68.253	69.352	73.720	77.961

Учтите, что в задаче указаны удвоенные значения угла θ в градусах!