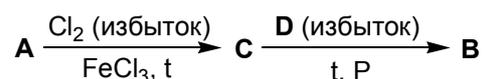
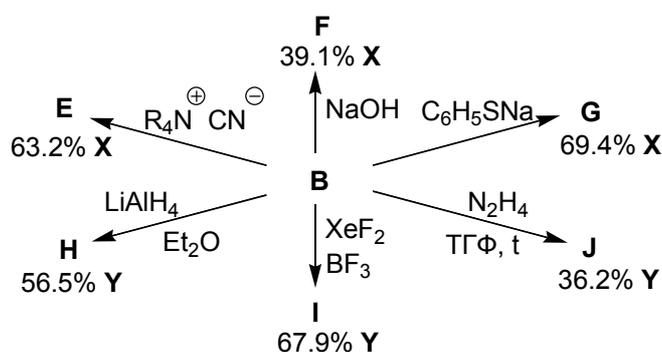


Задача 1

В 1960 г. был найден интересный эффект, использованный впоследствии для создания жидких кристаллов нового поколения: эквимольная смесь двух жидких бинарных соединений **A** (содержит 92.3% по массе элемента **X**, $t_{пл} = 5.5^\circ\text{C}$) и **B** (содержит 38.7% по массе элемента **X**, $t_{пл} = 3.9^\circ\text{C}$) плавится при значительно более высокой температуре (23.7°C), чем чистые вещества. Соединение **B** можно получить из соединения **A** по следующей схеме, где реагент **D** также является бинарным соединением, содержащим 32.8% элемента **Y**.



Соединение **B** не реагирует с натрием при комнатной температуре и инертно к гидриду натрия даже при нагревании. В то же время, оно вступает в ряд других превращений, часть из которых приведена ниже.



- Расшифруйте соединения **A** – **J**, если известно, что:
 - Вещества **A**, **B** и **E** имеют одинаковую симметрию.
 - Вещества **C**, **E**, **I** являются бинарными.
 - Вещество **I** содержит два типа атомов **Y**, а в **J** атомы **Y** эквивалентны.
- Из приведенных в листе ответов вариантов выберите причину существенно более высокой температуры плавления эквимольной смеси **A** и **B** по сравнению с температурами плавления чистых веществ **A** и **B**.
- Имеет ли соединение **C** такую же симметрию, как и **A**, если известно, что:
 - В соединении **C** длина связи **X–X** равна 1.39 \AA , а длина связи **X–Cl** – 1.75 \AA
 - Радиус Ван-дер-Ваальса атома хлора 1.75 \AA ?

Ответ подтвердите расчетами.

Превращение **C** в **B** происходит постадийно (**C** – **K1** – **K2** – **K3** – **K4** – **K5** – **B**).

- Определите структуру соединения **K2**, если известно, что в структуре **K3** имеется два типа эквивалентных атомов **X** и один тип атомов **Y**.

Задача 2

Одна из важных органических реакций – алкилирование аренов по Фриделю-Крафтсу, $\text{ArH} + \text{RX} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{ArR} + \text{HX}$ (1) – была открыта в 1877 г. и сразу нашла практическое применение, несмотря на имеющиеся недостатки.

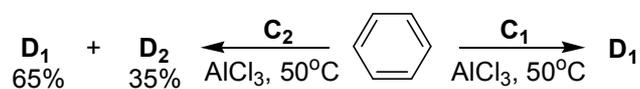
1. Напишите продукты реакции (1) для C_6H_6 и CH_3Cl при соотношении реагентов $\text{ArH}:\text{RX}$ 4 : 1 (продукт **A**) и 1 : 4 (спектр ЯМР ^1H основного продукта **B** содержит два сигнала с относительной интегральной интенсивностью 6 : 1).

Если смесь C_6H_6 и CH_3Cl при мольном соотношении 1 : 2 выдерживать в присутствии AlCl_3 при умеренном нагревании достаточно долгое время, образуется равновесная смесь диметилбензолов (ксилолов).

2. Рассчитайте состав этой смеси при 50°C , используя уравнение $\ln K = -\Delta G^0/RT$ и приведенные данные. Укажите, какой изомер термодинамически наиболее устойчив.

| | <i>o</i> -ксилол | <i>m</i> -ксилол | <i>n</i> -ксилол |
|-----------------------|------------------|------------------|------------------|
| ΔH , кДж/моль | -24.4 | -25.42 | -24.34 |
| S , Дж/моль·К | 246.0 | 252.2 | 247.4 |

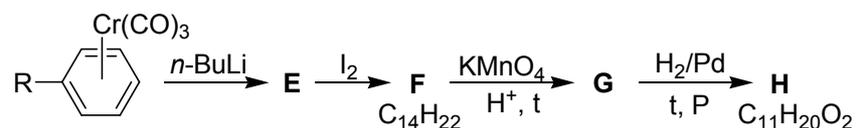
При алкилировании бензола алкилхлоридом C_1 (AlCl_3 , 50°C) образуется продукт D_1 , а при алкилировании изомерным алкилхлоридом C_2 наряду с D_1 был получен изомерный продукт D_2 .



3. Определите вещества C_1 , C_2 , D_1 , D_2 , если известно, что $M(\text{D}) : M(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.54$.

4. Какие недостатки алкилирования аренов по Фриделю-Крафтсу можно отметить на основании обсуждавшихся реакций?

Развитие металлорганической химии значительно расширило возможности алкилирования аренов. Так, алкилциклогексанкарбоновая кислота **H** была получена согласно приведенной ниже схеме:



5. Напишите структурные формулы **E** – **H**, учитывая, что для соединения **F** в спектре ЯМР ^1H в алифатической области присутствуют синглет (9H), два триплета (2H и 3H), два мультиплета (2H и 2H), а в ароматической области – синглет, два уширенных дублета и дублет дублетов.

Задача 3

Все искусства состоят в исследовании истины
Марк Туллий Цицерон (106 до н.э. – 43 до н.э.)

Парфенон – наиболее известный памятник античной архитектуры, расположенный в афинском акрополе, является храмом посвященным богине Афине – покровительнице города. В настоящее время храм находится в полуразрушенном состоянии и с 1975 года ведутся работы по восстановлению каркаса здания. Недостающие блоки мрамора доставляются из тех же каменоломен, что и в античности, а для разрисовки скульптур планируется использование тех же пигментов, что использовали древние греки. В музее Парфенона находятся экземпляры этих пигментов. В таблице приведены вспомогательные данные.

Расшифруйте шесть самых используемых древних пигментов.

| № | Пигмент | Цвет | $\omega(M^*),\%$ | Потеря массы в % при прокаливании | | | |
|-----|------------|---------|------------------|-----------------------------------|----------|------------------|--------------|
| | | | | без доступа O_2 | | с доступом O_2 | |
| | | | | и газообразные продукты | | | |
| I | Μέλαν | Черный | 0 | 0 | — | 100 | A |
| II | Κύανος | Синий | 55.311 | 30.764 | A | 30.764 | A |
| III | χρυσόκολλα | Зеленый | 57.478 | 28.051 | A | 28.051 | A |
| IV | αρρενικόν | Желтый | 60.898 | 0 | — | 100 / 19.594** | B + D |
| V | σανδαράκη | Бурый | 70.025 | 0 | — | 100 / 7.543** | B + D |
| VI | κίτταβαρι | Красный | 86.216 | 0 | — | 100 / 13.784** | B + C |

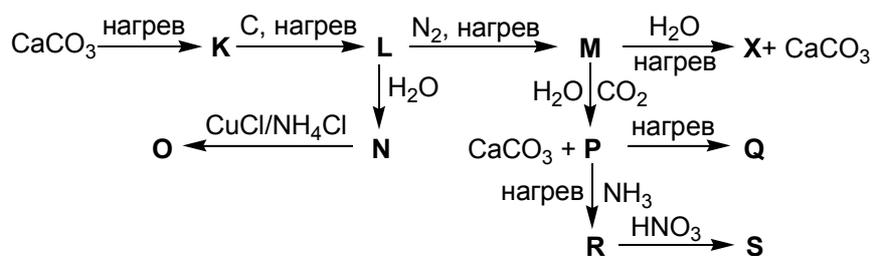
* М – металл или металлоид; ** Потери массы после конденсации веществ **D** и **C**.

Известно, что три из шести этих минералов являются бинарными веществами. Одно из веществ – простое. Две пары веществ (II – III и IV – V) имеют одинаковый качественный состав. Газ **A** образуется при сгорании на воздухе черного пигмента, а также при термическом разложении синего и зеленого пигментов. При прокаливании последних трех пигментов в присутствии воздуха образуется газ **B**. Кроме газа **B**, образуются газообразные продукты **D** (для IV и V пигмента) и **C** (VI пигмент), которые при незначительном понижении температуры конденсируются в твердое вещество **D** и тяжелую жидкость **C**, соответственно. Известно, что все пигменты, кроме «μέλαν», в своем составе имеют только один металл, а возможное выделение воды, как побочного продукта, не указано.

1. Расшифруйте неизвестные пигменты и газы **A – D**.
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Приведите примеры реакций, где газы **A** и **B** образуются одновременно и при этом: а) это единственные продукты, б) есть еще вода, с) есть вода и еще третий газ.

Задача 4

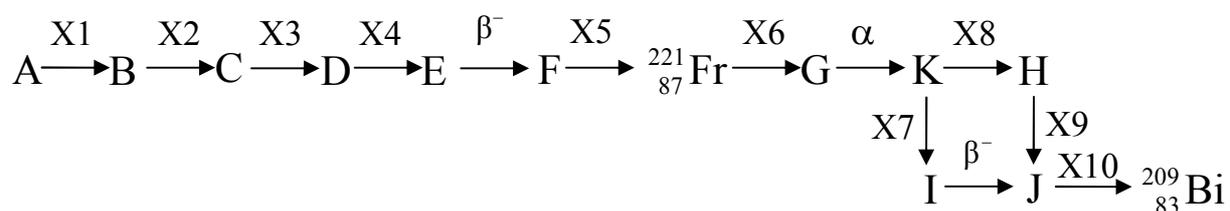
Приведенная схема была успешно реализована в начале прошлого века для промышленного связывания атмосферного азота (процесс Франка-Каро). Ключевым элементом схемы является образование соли **M** (50% по массе Ca). Эта схема была вытеснена процессом Габера-Боша. Однако и в наши дни **L** и **M** производятся в больших количествах как полупродукты для синтеза **N**, **O**, **P** и **Q**. **N** – широко распространенный при сварочных работах газ, **O** – его ациклический димер, важный полупродукт при синтезе хлоропренового каучука. **P** – слабая кислота ($K_a = 5.4 \cdot 10^{-11}$), **Q** – симметричный циклический тример **P**. Вещество **Q** было в центре скандала из-за обнаружения его в опасных концентрациях в китайских молочных продуктах. **R** – очень сильное основание, которое образует с кислотами соли, в частности, соль **S** с азотной кислотой, в которой катион и анион имеют аналогичное геометрическое строение.



1. Определите вещества **K** – **S**.
2. Напишите уравнения описанных реакций.
3. Для катиона и аниона соли **S** изобразите граничные (резонансные) структуры и формулу резонансного гибрида.

Задача 5

Существуют три естественных радиоактивных ряда и один искусственный. После альфа- и бета-радиоактивных превращений ряды заканчиваются образованием стабильных изотопов. На схеме представлен один из рядов:



Известно, что в этом ряду $X_4 = X_1$ (X – тип распада). Радиоактивный распад протекает как реакция 1-го порядка: $dN / dt = -\lambda N$, где λ – постоянная распада, N – число радиоактивных ядер в момент времени t .

1. Определите период полураспада $T_{1/2}$ элемента **C**, если известно, что из $7.24 \cdot 10^{12}$ атомов элемента **C** в среднем каждую секунду распадается один. Определите элемент **C**, а затем **D**, **E** и **F**, используя следующие дополнительные данные: а) за 500 лет из 1 г **C** при α -распаде выделяется $9.333 \cdot 10^{-6}$ моль гелия; б) значение молярной массы **C** в 2.533 раза больше величины заряда ядра.

В природе известно только семь минералов элемента **I**. В двух из них – лорандите $IAsS_x$ и в рбаите $I_4Hg_3Sb_xAs_8S_{20}$ содержание **I** составляет 60% и 28.6% по массе соответственно.

2. Определите элементы **I** и **J**, если значение молярной массы **I** в 2.580 раза больше величины заряда его ядра.

3. Радиоактивный образец массой 3 г состоит из изотопов **A1** (35% масс., $T_{1/2} = 2.1$ дня) и **A2** (65% масс., $T_{1/2} = 4.4$ дня). Массовое число **A1** на 1 а.е.м. больше массового числа **A**, а массовое число **A2** на 3 а.е.м. меньше чем **A**. Определите изотоп **A** – родоначальник ряда, если известно, что спустя 12 час после приготовления образца его активность равнялась $4.61 \cdot 10^5$ Кюри (1 Кюри = $3.7 \cdot 10^{10}$ распадов/с). Активность образца, состоящего из нескольких изотопов, является аддитивной величиной. Значение молярной массы **A** в 2.548 раза больше величины заряда его ядра.

4. Определите нуклиды **B**, **G**, **H**, **K**.

5. Напишите в наиболее подробном виде по одному примеру уравнений ядерных реакций альфа- и бета-распадов.

6. Вычислите энергию связи нуклонов в ядре висмута-209, приходящуюся на 1 нуклон, в единицах МэВ.

Точные массы частиц (а.е.м.) равны: атома – 208.980, протона – 1.0072747, нейтрона – 1.0086658, электрона – $5.4857937 \cdot 10^{-4}$; 1 эВ = $1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж, скорость света в вакууме $c = 2.99792458 \cdot 10^8$ м/с, 1 а.е.м. = $1.66054 \cdot 10^{-27}$ кг.

Задача 6

Макромолекулы полимеров не являются жесткими конструкциями, а обладают гибкостью благодаря возможности вращения их фрагментов вокруг одинарных связей в основной цепи. Расстояние между концами полимерной молекулы может принимать любые значения от нуля до H – длины макромолекулы в максимально вытянутой конформации (контурная длина). Усредняя все возможные конформации макромолекулы, можно рассчитать среднее расстояние $\langle h \rangle$ между ее концами.

1. Изобразите структуру мономерного звена полипропилена (ПП). Исходя из длины связи C–C (1.5 \AA), рассчитайте длину мономерного звена (l) с учетом валентных углов. Какую длину H имеет предельно вытянутая молекула ПП, составленная из 1000 звеньев?

Реальные макромолекулы можно описать различными моделями. Так, в модели «свободно сочлененной цепи» мономерные звенья – жесткие стержни, которые могут сочленяться под любыми углами. При этом $\langle h \rangle = l \sqrt{n}$ (l – длина звена, n – число звеньев в макромолекуле).

2. Каково среднее расстояние между концами молекулы ПП, составленной из 1000 звеньев в модели свободно сочлененной цепи?

В более реалистичных моделях звенья макромолекулы не могут быть сочленены под произвольными углами, на них существуют ограничения. Тем не менее, макромолекулу можно представить свободным сочленением *сегментов*, каждый из которых построен из a мономерных звеньев, то есть $\langle h \rangle = L \sqrt{N}$, L – длина сегмента, N – число сегментов в молекуле.

3. Выразите $\langle h \rangle$ в модели свободно сочлененной цепи сегментов через длину мономерного звена l и число мономерных звеньев в сегменте a .

4. Для молекулы ПП, составленной из 1000 звеньев, экспериментально определенная величина $\langle h \rangle$ равна 17.3 нм. Определите длину сегмента макромолекулы и количество мономерных звеньев в нем.

Для шести полимеров: целлюлоза, полиэтиленоксид, полистирол, поли-(γ -бензил- L -глутамат), поливинилхлорид, поли- n -бензамид в листах ответов приведены величины a , определенные из экспериментальных данных.

5. В листах ответов заполните пропуски в таблице: приведите структуры недостающих мономерных звеньев. Укажите полимер с самыми жесткими

молекулами. Учтите, что поли-(γ -бензил-*L*-глутамат) в условиях эксперимента существует в конформации α -спирали.

Задача 7

Окисление неокрашенного хромогенного реагента **HD** пероксидом водорода в темноте практически не протекает. В условиях УФ-фотолиза из пероксида образуются гидроксильные радикалы:



которые быстро взаимодействуют с заранее введенным в раствор реагентом **HD**:



Радикалы **D**[•] мгновенно образуют конечный окрашенный продукт **P** (**D**[•] → **P**). Из реакционной смеси периодически отбирают малые пробы и измеряют концентрацию **P** в зависимости от времени. Исходная концентрация реагента $c_{\text{HD}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, пероксида водорода 3 М; константа скорости реакции (2) $k_2 = 3 \cdot 10^7$ М⁻¹с⁻¹.

1. Рассчитайте среднюю скорость образования **P** ($d[\text{P}]/dt$, моль/л·с), если на первой минуте реакции она постоянна, а при $t = 45$ с концентрация **P** составляла $1.25 \cdot 10^{-5}$ М.

2. Учитывая, что концентрация ОН-радикалов в ходе реакции практически постоянна (и, соответственно, скорость генерации радикалов под действием УФ-света w_{in} равна скорости их расходования по реакции 2), рассчитайте скорость генерации радикалов ОН[•]. Рассчитайте стационарную концентрацию радикалов (изменением концентрации реагента HD пренебрегите).

3. Подобную систему используют для определения следов железа. Определение основано на получении гидроксильного радикала из пероксида по реакции Фентона:



в результате чего скорость образования продукта **P** возрастает. Пусть система, облучаемая в тех же условиях, что и выше, содержит прежние концентрации H_2O_2 и **HD** плюс некоторую концентрацию Fe^{2+} . Определите эту концентрацию (c_1), если $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 3$ М, константа скорости реакции (3) $k_3 = 50$ М⁻¹с⁻¹, а концентрация продукта **P** за первые 45 с реакции достигла $2.5 \cdot 10^{-5}$ М.

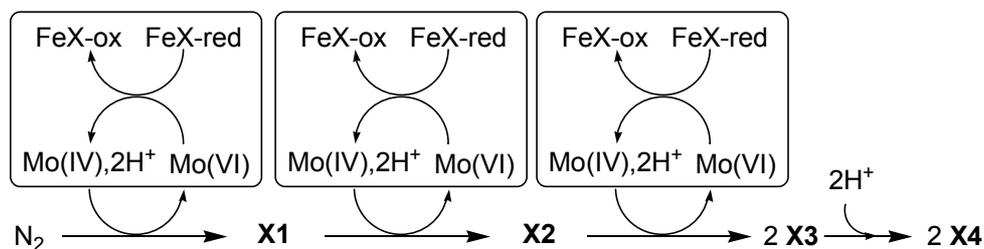
4. Какова будет скорость образования продукта $(d[\text{P}]/dt)_2$, если концентрация железа(II) c_2 в этом растворе будет равна $7.5 \cdot 10^{-9}$ М?

Задача 8

Азот является важнейшим макроэлементом в живой природе. Фиксация атмосферного N_2 – фундаментальная проблема. В промышленности такие процессы протекают при жестких условиях, являясь энерго- и ресурсоемкими. В природе фиксация азота происходит при грозах или в результате жизнедеятельности бактерий.

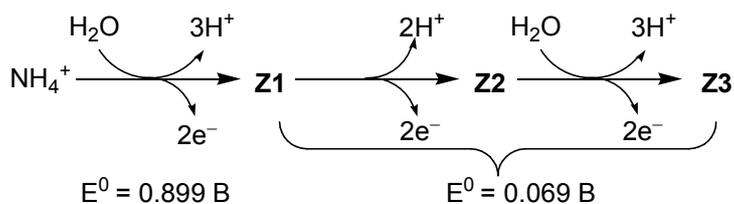
1. Приведите уравнения реакций с указанием условий для а) промышленного и б) природного варианта фиксации N_2 .
2. Почвенные бактерии связывают $1.8 \cdot 10^{11}$ кг N_2 в год (больше, чем вся промышленность!). Оцените количество (моль) атомов азота, поступающее в расчете на 1 м^2 почвы в месяц, если радиус Земли 6400 км.

Фиксация азота происходит в нитрогеназной ферментной системе (активный центр содержит атомы Mo и Fe) в анаэробных условиях.



3. Установите состав частиц **X1** – **X4**.
4. Азотфиксирующий потенциал клеток определяют как способность восстановления газообразного (при н.у.) углеводорода **Y1** до **Y2**. Установите **Y1** и **Y2**, если массовая доля углерода в **Y2** в 1.077 раза меньше, чем в **Y1**.
5. Нитрогеназная система способна восстанавливать и токсичные для человека анионы по уравнению реакции: $X5 + 2e^- + 4H^+ \rightarrow X6 + X4$. В свою очередь **X6** также восстанавливается ферментом с образованием только **X4**. Установите **X5** – **X6**.

Бактерии рода *Nitrosomonas* способны использовать соединения азота для обеспечения клеток энергией:



6. Установите **Z1** – **Z3** и рассчитайте свободную энергию превращения $NH_4^+ \rightarrow Z3$ (используйте формулу $\Delta_r G = -F \sum n_i E_i^0$). Учтите, что вещество **Z2** нестабильно.