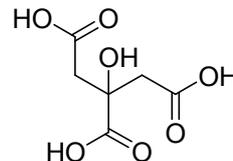


РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Юный химик Вася взвесил 1.5 г железных кнопок и нагрел их со 100 мл раствора лимонной кислоты H_3Cit (см. рисунок). Сразу после исчезновения ржавчины (но пока железо еще не начало растворяться)



он слил всю жидкость и повторил нагревание со свежей порцией раствора лимонной кислоты. Декантировав раствор после окончания реакции (нерастворившиеся кнопки весили 0.1 г), он выпарил раствор досуха. Сухую соль (одноводный средний цитрат) он поместил во взвешенную пробирку, заткнул ее стекловатой и прокалил, проветривая комнату, чтобы не отравиться образующимся газом. Твердый продукт, общая масса которого составила 1.0 г, притягивался магнитом. Когда Вася сыпал вещество из пробирки, оно сгорало на воздухе, образуя красивые искры. На стенках пробирки осталась сажа.

1. Приведите реакции растворения кнопок и ржавчины, считая ее соответствующей составу $Fe(OH)_3$, простейшее уравнение разложения цитрата и реакцию горения продукта. Рассчитайте массу растворенной ржавчины.

2. а) Рассчитайте, какое минимальное количество серной кислоты следует разбавить водой до 100 мл, чтобы обеспечить полное растворение 0.4 г ржавчины.

б) Оцените, мог ли Вася полностью перевести эту массу ржавчины в раствор, используя такой же объем лимонного сока (67 г/л лимонной кислоты)? Предварительно рассчитайте концентрацию свободного Fe^{3+} в такой системе.

3. Во сколько раз будут отличаться скорости растворения в лимонном соке и в 0.005 М серной кислоте: а) ржавчины и б) железа? Для ответа рассчитайте pH кислоты, запишите схемы реакций и выражения для их скоростей.

Произведение растворимости $Fe(OH)_3$: $K_s = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = 4 \cdot 10^{-38}$; константы кислотности: $K_a(H_3Cit)$ $8.4 \cdot 10^{-4}$, $1.7 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-7}$, $K_a(CH_3COOH)$ $1.74 \cdot 10^{-5}$; константа устойчивости цитрата железа: $\beta(FeCit) = [FeCit]/[Fe^{3+}][Cit^{3-}] = 10^{11.2}$; мольная доля цитрат-иона $\alpha(Cit^{3-}) = [Cit^{3-}] / c_{Cit}$ в зависимости от pH приведена в таблице:

| | | | | | |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| pH | 1.0 | 1.4 | 1.8 | 2.2 | 2.6 |
| $\alpha(Cit^{3-})$ | $5.6 \cdot 10^{-12}$ | $8.9 \cdot 10^{-11}$ | $1.4 \cdot 10^{-9}$ | $2.01 \cdot 10^{-8}$ | $2.7 \cdot 10^{-7}$ |
| pH | 3.0 | 3.4 | 3.8 | 4.2 | |
| $\alpha(Cit^{3-})$ | $3.08 \cdot 10^{-6}$ | $2.83 \cdot 10^{-5}$ | $2.09 \cdot 10^{-4}$ | $1.27 \cdot 10^{-3}$ | |

Задача 2

Для определения содержания серосодержащих анионов в серном источнике аликвоту воды объемом 20 мл подщелочили 0.2 мл 6 М раствора NaOH и ввели 0.2 мл 1 М ацетата цинка. Образовавшийся осадок отфильтровали и перенесли в коническую колбу, сохранив фильтрат **A** для дальнейшего анализа.

1. Запишите уравнения образования осадка.

Осадок промыли водой, добавили 1 мл 6 М HCl, 10.00 мл раствора иода (раствор **I**) и оттитровали раствором тиосульфата натрия (~0.025 М, титрант **II**) до появления бледно-желтой окраски, после чего добавили крахмал и продолжили титрование до исчезновения синего окрашивания раствора. Объем израсходованного титранта составил 15.77 мл.

2. Запишите уравнения двух реакций, протекающих при этом определении.

Для стандартизации титранта **II** к его аликвоте объемом 10 мл добавили избыток KI, подкислили и оттитровали раствором, полученным растворением 2.675 г сухого иодата калия в 1 л воды (титрант **III**). Объем титранта **III** составил 3.42 мл.

3. Запишите суммарное уравнение реакции титрования тиосульфата иодатом.

Затем 10 мл раствора иода **I** оттитровали титрантом **II** до исчезновения синей окраски крахмального индикатора. Объем израсходованного титранта составил 19.75 мл.

4. Рассчитайте концентрации растворов иодата, тиосульфата и иода (моль/л), количество прореагировавшего ZnS и содержание сульфид-иона в образце воды (мг/л).

5. К оставшемуся после фильтрования раствору **A** добавили 10 мл 1 М KI, крахмал, подкислили и оттитровали 0.1250 М раствором иодата калия до появления стабильной синей окраски. Объем израсходованного иодата – 2.05 мл. Запишите суммарное уравнение реакции взаимодействия сульфит-иона с иодатом. Рассчитайте концентрацию сульфит-иона в исходном образце воды (г/л) из этих данных.

6. Результат определения сульфита оказался завышенным из-за присутствия в образце тиосульфата. Для определения истинной концентрации сульфита к заново полученному фильтрату **A** добавили избыток формальдегида и оттитровали 0.0104 М раствором I₂. Запишите уравнение реакции. Рассчитайте истинное содержание сульфита в образце (г/л), если объем израсходованного титранта составил 2.54 мл.

Задача 3

В раствор HAuCl_4 ($c_{\text{Au}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$), содержащий стабилизатор, ввели H_2O_2 и нагрели, при этом образовался коллоидный раствор наночастиц металлического золота (НЧЗ) диаметром $d = 10 \text{ нм}$; концентрация НЧЗ c_{AuNP} составила $2.5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ (по золоту), остальное золото осталось в виде Au(III) (раствор **1**).

1. Запишите уравнение реакции образования НЧЗ.
2. Частицы нанометровых размеров рассеивают свет по закону Рэлея: $I = knI_0V^2/\lambda^4$, где k – константа, I и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света, n – концентрация частиц, V – объем наночастицы, λ – длина волны света. После полного разложения пероксида светорассеяние раствора **1** начало медленно падать. Запишите уравнение реакции, объясняющей такое падение.
3. При вводе в раствор **1** сильных восстановителей рост уже имеющихся наночастиц возобновляется даже при комнатной температуре. Во сколько раз изменится интенсивность Рэлеевского рассеяния этого раствора после добавления небольшого объема раствора сильного восстановителя эпикатехингаллата (ЭГ) до концентрации $1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, если 1 моль ЭГ восстанавливает 0.1 моль ионов золота?
4. Какую минимальную концентрацию ЭГ можно обнаружить, если прибор позволяет заметить изменение интенсивности Рэлеевского рассеяния на $\geq 5\%$?
5. Раствор **1** смешали с равным объемом хлорированной водопроводной воды. Что будет происходить с НЧЗ при смешении с такой водой? Запишите уравнение реакции.
6. Как будет изменяться интенсивность Рэлеевского рассеяния раствора **1** после смешения с образцом такой воды? Изобразите график на листе ответов.
7. К раствору **1** добавили небольшой объем раствора положительно заряженного синтетического полимера, который, сорбируясь на НЧЗ, вызывает их агрегацию. Оцените диаметр D таких агрегатов и число α НЧЗ в агрегате, если интенсивность Рэлеевского рассеяния раствора **1** выросла в 10^2 раз. Агрегаты считайте сферами, составленными из исходных наночастиц, с плотностью упаковки (долей заполнения пространства) $\rho = 0.6$.

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

До сих пор неполученный алкилметалл MeR_n пытались получить из соединений, содержащих группу MeR_3 . Для синтеза MeR_3X 9.75 г металла (Me) растворили в царской водке и после перекристаллизации из раствора HCl получили 16.83 г (выход 65%) красно-коричневых кристаллов кислоты A , при прокаливании которых в токе хлора (300°C) осталось 10.95 г хлорида металла (MeCl_n), а степень окисления Me не изменилась. Хлорид прореагировал с реактивом Гриньяра (RMgX) в бензоле с образованием оранжевых кристаллов MeR_3X (10.14 г, выход 85%). Если к водному раствору MeR_3X добавить насыщенный раствор Ag_2O , то образуется светло-желтое вещество B , а если ацетилацетонат таллия ($\text{TlC}_5\text{H}_7\text{O}_2$), то светло-желтое вещество D . При растворении одинаковой массы MeR_3X , B или D в 1 кг бензола понижение температур замерзания растворов (Δt) относятся как 1 : 1.428 : 2.165 соответственно. Координационное число Me во всех соединениях равно 6, а структурные данные B и D приведены в таблице.

| Вещество | Длины связей, Å | | Углы, град. | | | |
|----------|-----------------|------|-------------|--------|---------|---------|
| | Me–C | Me–O | C–Me–C | O–Me–O | Me–O–Me | C–Me–O |
| B | 2.04 | 2.22 | 87 | 82 | 96 | 92; 176 |
| D | 2.05; 2.40 | 2.02 | 88; 178 | 125 | | 93 |

Ожидалось, что алкилметалл MeR_n можно синтезировать по реакции MeR_3X с LiR в гексане, однако вместо него образовался комплекс E и LiX .

1. Расшифруйте Me , MeCl_n , A , R и галоген X в MeR_3X .
2. Установите формулы B , D и E , учтя изоструктурность B и MeR_3X и наличие в молекуле B двенадцати связей Me–C .
3. Напишите уравнения реакций.
4. Изобразите структурные формулы B , D и анионов в A и E .
5. Вычислите концентрацию Ag^+ в насыщенном растворе Ag_2O ($\text{IP} = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-8}$) и покажите, что она достаточна для осаждения AgX ($\text{IP} = 2.3 \cdot 10^{-16}$).
6. Методом МО объясните образование удлиненной связи Me–C (2.40 Å) в D .

Задача 2

Люминофоры, т.е. вещества, способные преобразовывать поглощенную ими энергию в световое излучение, имеют широкий спектр применения. Так, люминофор

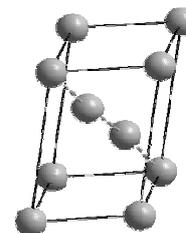
$A_xB_yC_zAl_2O_4$, который является одним из лучших и долго люминесцирующих веществ, используется в дорожной разметке, циферблатах электроприборов, указателях, снаряжении пожарников, навигационных приборах и т.д. Максимум спектра его излучения приходится на 516 нм, что обусловлено изменением электронной конфигурации катиона **B**.

1. Для получения 0.466 г такого люминофора в качестве реагентов были взяты: 0.295 г AsO_3 , оксиды C_mO_n , B_2O_3 , Al_2O_3 и уголь для неполного восстановления **B**. Определите брутто-формулу люминофора, если известно, что:

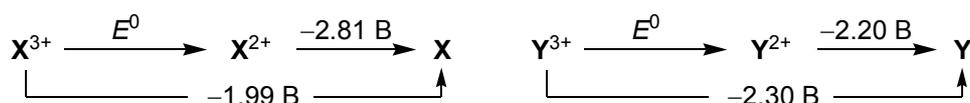
- образец $A_xB_yC_zAl_2O_4$ массой 20.795 г содержит 0.1 моль вещества, $x + y = 0.895$;
- при растворении указанной выше навески AsO_3 в азотной кислоте при температуре 298 К и давлении 1 атм выделяется 48.9 мл газа;
- в порции оксида B_2O_3 , содержащей $1.73 \cdot 10^{-3}$ моль вещества, находится $1.562 \cdot 10^{23}$ электронов;
- ядро металла **C** содержит 97 нейтронов; $w(O) = 12.87\%$ в C_mO_n .

2. Простые вещества **A**, **B** и **C** растворяются в жидком аммиаке с образованием синего раствора. Напишите уравнения реакций. Укажите, какой продукт, образующийся при растворении **A**, **B** и **C** в аммиаке, обуславливает окраску раствора.

3. На рисунке приведена элементарная ячейка C_mO_n , в которой указаны только атомы кислорода. Рассчитайте число атомов **C**, приходящихся на одну элементарную ячейку.

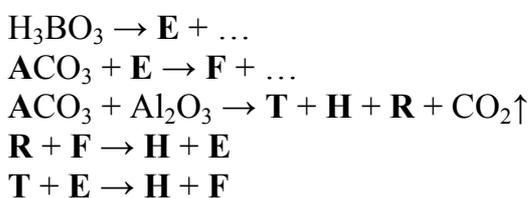


4. Вычислите стандартный потенциал E^0 и определите, какая из приведенных ниже диаграмм Латимера соответствует элементу **B**.



5. Напишите изменение электронной конфигурации иона **B**, результатом которого является свечение люминофора и укажите цвет люминофора.

6. Люминофоры синтезируют при 1100 – 1300°C в течении 12 – 15 часов. Для улучшения спекания частиц применяют минерализатор, в качестве которого чаще всего выступает борная кислота. Используя данные таблицы, расшифруйте соединения, приведенные в схеме реакций синтеза предшественника люминофора **H** (AA_2O_4).



| соединение | ω , % мас. A | ω , % мас. O |
|------------|----------------------------|----------------------------|
| F | 50.58 | 36.95 |
| R | 28.48 | 36.41 |
| T | 63.66 | 23.26 |
| H | 42.59 | 31.14 |

Задача 3

Газообразный хлор был впервые получен шведским химиком Карлом Шееле в 1774 году при взаимодействии пиролюзита с соляной кислотой. В настоящее время хлор производится в промышленных масштабах в огромных количествах.

1. Приведите уравнение реакции, в результате которой К. Шееле впервые получил хлор.

Хлор является очень токсичным газом. Несколько полных вдохов воздухом, в котором содержание хлора составляет 1000 ppm, вполне достаточно для того, чтобы наступила смерть (ppm – миллионная доля или частей на миллион).

Парциальное давление хлора в газовой фазе над раствором прямо пропорционально равновесной молярной концентрации этих частиц в растворе. Величина коэффициента пропорциональности ($k(\text{Cl}_2)$, атм·дм³/моль) зависит от многих факторов: температуры, ионной силы раствора, присутствия посторонних веществ. В первом приближении для растворов с нулевой ионной силой его зависимость от температуры имеет вид: $k(\text{Cl}_2) = 6.554 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{3163.7}{T}\right)$.

2. Рассчитайте массовую концентрацию молекулярного хлора (в мг/дм³) в насыщенном при 20.0°C растворе, находящемся в равновесии с воздухом при атмосферном давлении 750 мм.рт.ст. и содержанием хлора 1000 ppm.

В растворе между растворенным хлором и водой устанавливается динамическое равновесие. Константа этого равновесия (K , моль²/дм⁶) и показатель константы кислотной диссоциации образующейся слабой хлорноватистой кислоты (pK_a) для растворов с невысокой ионной силой в интервале температур 0 – 45°C зависят от температуры (T) следующим образом:

$$\lg K = -\frac{982798}{T^2} + \frac{5485.7}{T} - 10.7484; \quad pK_a = \frac{3000.0}{T} - 10.0686 + 0.0253T.$$

3. Рассчитайте молярную концентрацию хлорноватистой кислоты и величину pH в растворе из пункта 2.

4. Для очистки сточных вод используют концентрированные растворы, полученные путем растворения в воде хлора при повышенном давлении. Рассчитайте растворимость хлора (в г/дм³) при 10.0°C и его парциальном давлении в газовой фазе, равном 1.50 атм.

5. Как качественно изменится растворимость хлора по сравнению с растворимостью, рассчитанной в пункте 4, если для его растворения использовать воду с температурой 5°C? Кратко поясните свой ответ.

6. Реальная растворимость хлора в воде выше примерно на 0.6% по сравнению с величиной, рассчитанной в пункте 4. Кратко поясните причину этого явления и приведите уравнение соответствующей реакции.
7. С 1999 года известна технология обеззараживания воды с помощью бинарного газа **X**, плотность которого при н.у. больше 3 г/дм³. Одним из методов получения газа **X** в промышленных условиях является действие газообразного хлора на твердое хлорсодержащее вещество. Приведите уравнение получения **X** этим методом в промышленных условиях, а также уравнение получения газа **X** в лабораторных условиях. Изобразите структурную формулу и укажите пространственное строение молекулы **X**.
8. Газ **X** является реакционноспособным соединением. Какие продукты образуются при взаимодействии **X** с водным раствором NaOH? Напишите уравнение соответствующей реакции.
9. В результате воздействия озона на **X** получается вещество **Y**. Напишите уравнение соответствующей реакции. Изобразите структурные формулы частиц, присутствующих в жидком **Y**.

РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Замена в молекуле элемента другим его изотопом изменяет скорость реакции, если на лимитирующей стадии этот атом участвует в разрыве или образовании химической связи. Это явление называют кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). Численно его характеризуют отношением k_H/k_D констант скорости реакций с участием протий- и дейтерийзамещённых реагентов. С его помощью изучены механизмы большого числа реакций.

1. Найти КИЭ для реакции бромирования ацетона в кислой среде при 298 К, приняв, что он обусловлен только различием в энергиях активации реакций.

| | | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Реакция | CH ₃ COCH ₃ + Br ₂ | CD ₃ COCD ₃ + Br ₂ |
| E _A , кДж/моль | 31.0 | 35.8 |

Скорость данной реакции описывается кинетическим уравнением:

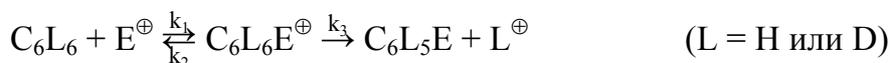
$$v = \frac{d[\text{CD}_3\text{OCD}_3]}{dt} = k[\text{CD}_3\text{OCD}_3]^n[\text{Br}_2]^m[\text{H}^+]^l,$$

где n , m , l – порядки реакции по ацетону, бром и H⁺, соответственно.

| | [CD ₃ COCD ₃], М | [Br ₂], М | [H ⁺], М | v, М·с ⁻¹ |
|---|-----------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 0.3 | 0.05 | 0.05 | 5.7·10 ⁻⁵ |
| 2 | 0.3 | 0.1 | 0.05 | 5.7·10 ⁻⁵ |
| 3 | 0.3 | 0.05 | 0.1 | 1.2·10 ⁻⁴ |
| 4 | 0.4 | 0.2 | 0.2 | 3.1·10 ⁻⁴ |

2. а) Найдите n , m , и l по приведённым выше экспериментальным данным.
 б) Чему равен общий порядок реакции?

Упрощённо, механизм электрофильного ароматического замещения имеет вид:



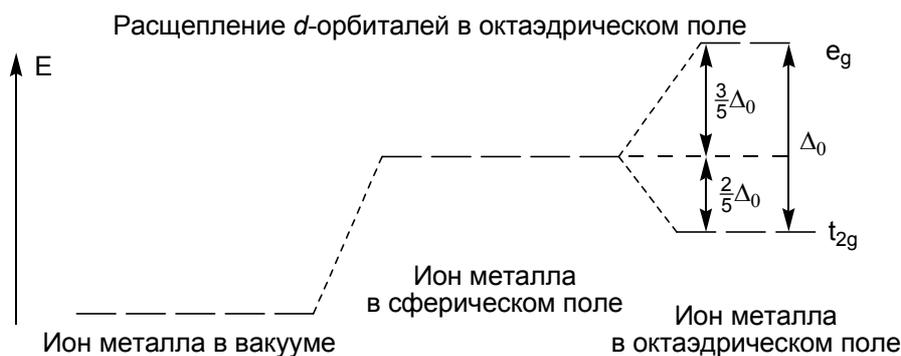
| | | |
|------------|------------------------------|----------------------------------------|
| Электрофил | NO ₂ ⁺ | CH ₃ COCl/SbCl ₅ |
| КИЭ | 1 | 2.22 |

3. Основываясь на приведённых выше данных, укажите лимитирующую стадию для обеих реакций.

Раствор CuSO₄ в воде имеет голубой цвет. Энергия расщепления (Δ_0) d -уровня катиона Cu²⁺ в октаэдрическом поле лигандов для комплекса [Cu(D₂O)₆]²⁺ равна 14403 см⁻¹. Эффектом Яна – Теллера пренебрегаем. 1 см⁻¹ = 1.986·10⁻²² Дж.

| Поглощение λ , нм | Окраска в-ва |
|---------------------------|--------------|
| Фиолетовая 400 – 424 | Жёлтая |
| Зелёная 490 – 575 | Пурпурная |

| Поглощение λ , нм | Окраска в-ва |
|---------------------------|--------------|
| Жёлтая 575 – 585 | Синяя |
| Красная 647 – 710 | Зелёная |



4. а) Приведите конфигурацию d -электронов иона Cu^{2+} . б) Приведите конфигурацию (в обозначениях t и e) d -электронов Cu^{2+} в составе комплекса $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$. в) Рассчитайте энергию стабилизации полем лигандов в см^{-1} . г) Вычислите длину волны поглощаемого комплексом света и укажите цвет медного купороса в тяжёлой воде D_2O . д) Парамагнитным или диамагнитным является указанный комплекс?

Если не учитывать наличие изотопов кислорода, то существуют три изотопных разновидности воды: H_2O , HDO и D_2O . В смеси с большой скоростью протекает изотопный обмен по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2\text{HDO}$ с константой равновесия $K_x = 4$.

5. Рассчитайте мольную долю каждой разновидности в природной воде. Естественное содержание (мол. %) изотопов H и D равно 99.985 и 0.015 соответственно.

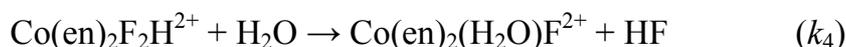
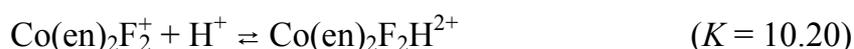
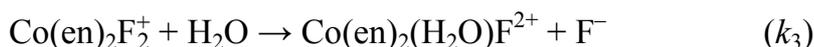
Многие считают, что долго кипятить питьевую воду опасно для здоровья, так как при испарении содержание тяжёлых форм (HDO , D_2O) значительно увеличивается за счёт более высокой летучести обычной воды (H_2O).

6. Проверьте обоснованность этого утверждения, подсчитав, во сколько раз начальный (initial) объём воды V_i должен превышать конечный (final) объём V_f , оставшийся после выпаривания, чтобы содержание HDO в нём возросло на 15%. Коэффициент разделения α жидкость – пар при фиксированной температуре не зависит от изотопного отношения $\text{D} : \text{H}$, и при температуре кипения составляет $\alpha = 1.013$. До начала испарения мольная доля HDO составляла $3 \cdot 10^{-4}$.

Указания: 1) Коэффициент α показывает, во сколько раз интенсивнее испаряется чистая обыкновенная вода H_2O по сравнению с чистой водой HDO . 2) Содержанием D_2O в воде пренебречь. 3) Считать, что раствор $\text{H}_2\text{O} - \text{HDO}$ идеальный и что молярные объёмы данных веществ равны. *Физические константы:* газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, число Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, скорость света в вакууме $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$.

Задача 2

Скорость кислотного гидролиза $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co(en)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^-$ не зависит от $[\text{H}^+]$, описывается кинетическим уравнением $w = kC_{\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+}$ и имеет константы скорости $k = 2.4 \cdot 10^{-4}$ (25°C) и $k = 8.1 \cdot 10^{-4}$ (35°C) для *цис*-комплекса, $k = 3.5 \cdot 10^{-5}$ (25°C) и $k = 1.5 \cdot 10^{-4}$ (35°C) для *транс*-комплекса. Однако в случае комплексов с лигандами, являющимися жёсткими основаниями, способными образовывать водородные связи, скорость гидролиза зависит от pH. Кинетические данные кислотно-основного гидролиза $\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+$ (таблица) были объяснены механизмом:

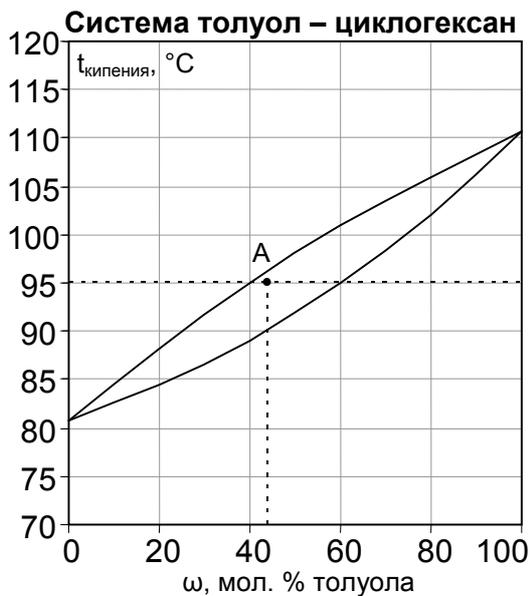


| $[\text{H}^+]$, моль/л | 10^{-4} | 10^{-3} | 10^{-2} | $5 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-1} |
|-----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------|-----------|
| $k_{\text{H}} \cdot 10^3$, мин ⁻¹ | 6.173 | 7.716 | 21.74 | 63.42 | 91.84 |

1. Опишите гидролиз $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$ двухстадийным механизмом (k_1 ; k_{-1} ; k_2).
2. Методом стационарных приближений выведите кинетическое уравнение и укажите условие его совпадения с экспериментальным ($w = kC_{\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+}$).
3. Выведите выражения для α , вычислите мольные доли $\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+$ и $\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}$ при pH = 2.
4. Изобразите зависимость $k_{\text{H}} = f(\text{pH})$ и выведите уравнения для k_{H} , описывающие зависимость $k_{\text{H}} = f([\text{H}^+])$, используя выражения для α .
5. Вычислите константы скорости k_3 и k_4 .
6. Укажите процесс, объясняющий резкий рост k_{H} при pH < 2.
7. Изобразите структурные формулы возможных интермедиатов в двухстадийном механизме в случае *транс*- $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$.
8. Для *цис*- и *транс*- $\text{Co(en)}_2\text{Cl}_2^+$ вычислите энергию активации (E_{A}), а энтальпию (ΔH^\ddagger) и энтропию (ΔS^\ddagger) образования активированного комплекса только для *цис*-комплекса ($k = Ae^{-E_{\text{A}}/RT} = 2.08 \cdot 10^{10} \text{ T } e^{-\Delta G^\ddagger/RT}$, $\Delta H^\ddagger = E_{\text{A}} - RT$, T = 298 K).

Задача 3

Жидкая смесь веществ 1 и 2 образует идеальный раствор, поэтому справедлив закон Рауля $P_i = x_i P_i^0$, где P_i^0 – давления насыщенного пара чистых компонентов при некоторой температуре. Пусть $P_1^0 / P_2^0 = r$, а x и y – мольные доли вещества 2 в жидком



растворе и его паре соответственно, P – общее давление пара над раствором.

- Исходя из закона Рауля и Дальтона ($P_i = y_i P$), выведите уравнения зависимостей: а) P от x , б) y от x , в) P от y .
- Пользуясь правилом рычага, по диаграмме (см. рисунок слева) определите состав (мол. %) обеих фаз в точке А, а также относительный состав фаз 1 моля смеси толуол – циклогексан в этой точке.

Правило фаз Гиббса определяет число термодинамических степеней свободы (f), т.е. число переменных (давление, температура, концентрации), которые можно изменять без изменения числа фаз (Φ) в системе: $f = 2 + K - \Phi$, где K – число компонентов. На рисунке справа изображено сечение $T-x$ ($P = \text{const}$) фазовой диаграммы системы Ag – Pb с эвтектикой.

- Определите природу фаз и число степеней свободы в точках А – D (см. таблицу в листе ответов).



Если в двойной системе А – В жидкую фазу можно считать идеальным раствором, то для построения линии ликвидуса (линия Е – С – F) можно использовать уравнения Шрёдера:

$$\frac{d \ln x_A}{dT} = \frac{\Delta H_A}{RT^2}, \quad \frac{d \ln x_B}{dT} = \frac{\Delta H_B}{RT^2},$$

где $T_A, T_B; \Delta H_A, \Delta H_B$ – температуры и энтальпии плавления чистых компонентов.

- Считая расплав (Ag – Pb) идеальным раствором, определите координаты этой точки эвтектики (мольную долю Pb и температуру эвтектики T_E). Мольная доля серебра равна 0.264, температура плавления серебра $T_{пл} = 1235$ К, энтальпия плавления серебра $\Delta H_{пл} = 11.95$ кДж/моль.

В однокомпонентной системе зависимость давления пара от температуры определяется уравнением Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{исп}}{RT^2},$$

где $\Delta H_{исп}$ – теплота испарения вещества, которая предполагается постоянной.

5. а) Найдите температуру тройной точки $T_{тр}$ галлия из температурных зависимостей давления насыщенного пара над твёрдым и жидким веществом (в атм):

$$\ln P_{тв} = -32254 / T + 14.97, \quad \ln P_{ж} = -31582 / T + 12.75.$$

б) Рассчитайте энтальпии сублимации $\Delta H_{субл}$, испарения $\Delta H_{исп}$ и плавления $\Delta H_{пл}$ галлия (кДж/моль).

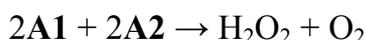
в) Рассчитайте стандартную энтропию испарения $\Delta S_{исп}^0$ и энтропию плавления $\Delta S_{пл}$ (Дж/моль·К), если $T_{пл} = 303$ К, $T_{кип} = 2477$ К.

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

В 2014 году мир охватила “эпидемия” обливания людей ледяной водой перед видеокамерами в рамках благотворительной кампании ALS Ice Bucket Challenge, направленной на сбор средств для изучения причин бокового амиотрофического склероза (ALS) – тяжелого нейродегенеративного заболевания, точные механизмы развития которого до конца не выяснены. В рамках задачи мы попробуем разобраться имеющуюся на данный момент информацию касательно ALS.

В основе наследственных случаев ALS иногда лежит генетический дефект фермента E. Суммарное уравнение реакции, катализируемой E:



Частица A1 неферментативно реагирует с молекулой A3, содержащей столько же атомов, что и A1, с образованием A4 (77.41% O по массе) по уравнению реакции:



1. Установите молекулярные формулы A1 – A4.

В природе встречается частица A5, изомерная A4.

2. Изобразите структурные формулы A4 и A5, сравнив их токсичность для человека.

Лежащие в основе ALS мутации гена *SOD1*, кодирующего E, являются точечными. При этом происходит замена второго нуклеотида в соответствующих кодонах и, как результат, включение в состав полипептидной цепи «неправильной» аминокислоты (исходная аминокислота → мутантная аминокислота). Две основные мутации *SOD1* можно записать как Mut1 (B1 → B2) и Mut2 (B3 → B1).

3. Пользуясь таблицей генетического кода, установите аминокислоты B1 – B3, если известно, что они кодируются одинаковым числом кодонов, а суммарное число пуриновых оснований в этих кодонах превышает число пиримидиновых.

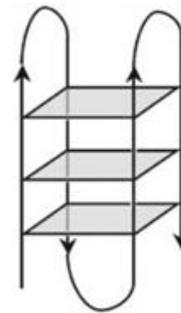
4. В листе ответов укажите, могут ли мутации Mut1 и Mut2 быть обусловлены

одностадийной химической модификацией азотистых оснований ДНК человека?

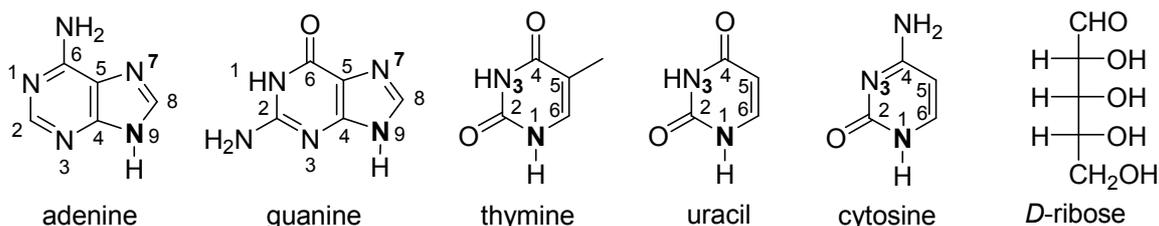
| | | Second letter | | | | |
|--------------|---|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|
| | | U | C | A | G | |
| First letter | U | UUU } Phe UUC } UUA } Leu UUG } | UCU } UCC } Ser UCA } UCG } | UAU } Tyr UAC } UAA Stop UAG Stop | UGU } Cys UGC } UGA Stop UGG Trp | U C A G |
| | C | CUU } CUC } Leu CUA } CUG } | CCU } CCC } Pro CCA } CCG } | CAU } His CAC } CAA } Gln CAG } | CGU } CGC } Arg CGA } CGG } | U C A G |
| | A | AUU } Ile AUC } AUA } AUG Met | ACU } ACC } Thr ACA } ACG } | AAU } Asn AAC } AAA } Lys AAG } | AGU } Ser AGC } AGA } Arg AGG } | U C A G |
| | G | GUU } GUC } Val GUA } GUG } | GCU } GCC } Ala GCA } GCG } | GAU } Asp GAC } GAA } GAG } Gln | GGU } GGC } Gly GGA } GGG } | U C A G |

В марте 2014 года в журнале *Nature* была опубликована статья, содержащая информацию о том, что в основе спорадических случаев ALS (таких как, например, у

известного физика-теоретика Стивена Хокинга) лежит формирование в некодирующей области гена *C9orf72* четырехцепочечной ДНК. Известно, что квадруплексы ДНК возникают в участке гена, содержащем повторяющиеся гексануклеотидные последовательности, образованные только двумя главными (пуриновым и пиримидиновым) азотистыми основаниями (молекулярная масса соответствующего гексануклеотида с полностью протонированными фосфатными группами – 1913 Да).



- Нарисуйте пару главных азотистых оснований, связанных тремя водородными связями (изобразите водородные связи пунктиром).
- Определите, какие азотистые основания и в каком количестве входят в состав гексануклеотида.
- Изобразите поперечное сечение квадруплекса ДНК (см. рисунок) с 8 водородными связями (изобразите водородные связи пунктиром). Учтите, что в образовании водородных связей в этом случае также задействованы атомы, не образующие водородных связей при традиционной упаковке ДНК в дуплекс.



Задача 2

Соединение **X**, являющееся основным компонентом перспективного препарата для кровезамещения, получают реакцией между бинарными веществами **B** и **C**. Наряду с **X**, в данной реакции образуются вещества **D** и **E**. Все указанные продукты (**X**, **D** и **E**) являются бинарными соединениями и содержат 39.20, 94.96 и 74.01% элемента **Y** по массе, соответственно. **D**, **E** и **X** при 25°C и 1 атм находятся в трех разных агрегатных состояниях.

- Определите элемент **Y** и формулы соединений **D** и **E**.
- Соотнесите вещества **D**, **E** и **X** с их агрегатным состоянием при 25°C и 1 атм.

Разница молекулярных масс самого тяжелого и самого легкого изотопологов (молекул, различающихся только по изотопному составу атомов) соединения **X** составляет 20 а.е.м. Предположим, что врач располагает образцом одного из изотопологов **X**, зная только его молекулярную массу с округлением до целого.

3. Определите молекулярную формулу **X**, если речь идет только об изотопах, встречающихся в природе.

4. Установите, изотопологи с какими значениями молекулярной массы врач может безопасно использовать для терапии без уточнения информации об образце.

X не содержит кратных связей. Для него возможно существование геометрических изомеров, причем *транс*-изомер имеет центр симметрии, а *цис*-изомер – ось симметрии второго порядка.

5. Изобразите структурную формулу **X**.

6. Укажите в листе ответов дополнительное преимущество применения **X** при острых кровопотерях.

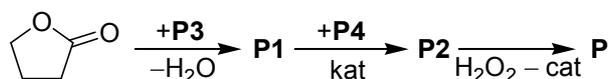
Наиболее простым препаратом для кровезамещения является физиологический раствор – 0.9% по массе водный раствор хлорида натрия, изотоничный (имеющий идентичное осмотическое давление) плазме крови.

7. Оцените массовую долю глюкозы в водном растворе, изотоничном плазме крови.

Ранее в медицине внутривенно применялся препарат маннитол, представляющий 15% по массе водный раствор многоатомного спирта маннита ($C_6H_{14}O_6$).

8. Укажите в листе ответов, при каких заболеваниях применение маннитола является целесообразным.

Еще одним важным кровезаменителем является водно-солевой раствор полимера **P**, который, помимо осмотического действия, облегчает выведение токсинов из организма. Получают **P** из бутиролактона по нижеприведенной схеме, где **P3** и **P4** – четырехатомные газы (при н.у.)



9. Расшифруйте структуры всех неизвестных веществ.

Задача 3

Модификация карбоцепного полимера **A** различными реагентами приводит к полимеру **B** (54.53% C, 36.32% O, 9.15% H). Например, обработка **A** водным раствором щелочи дает **B** и ацетат натрия.

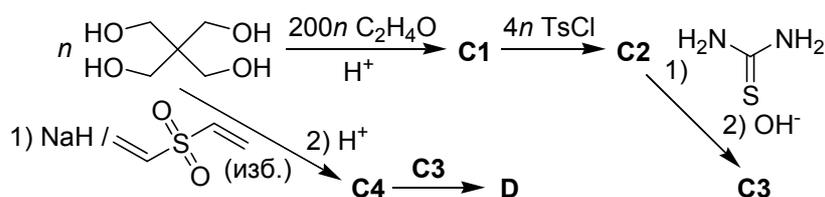
1. Определите брутто-формулу звена **B** и изобразите структуры повторяющихся звеньев **A** и **B**.

2. Какие продукты (помимо **B**) образуются при обработке **A**: а) водным раствором хлорной кислоты, б) избытком этанола в кислой среде, с) избытком диэтиламина?

Гетероцепной полимер **C**, повторяющееся звено которого изомерно звену **B**, используется во многих технических и медицинских приложениях.

3. Изобразите структуру **C**.

Для многих применений в медицине и биологии водорастворимый полимер **C** должен быть переведен в нерастворимую форму (гель). Это можно осуществить, например, воздействием ионизирующего излучения. Образующиеся ковалентные поперечные сшивки устойчивы к действию гидролитизирующих агентов. Для получения гелей, контролируемо разрушаемых в мягких условиях, полимер **C** синтезируют, исходя из пентаэритрита, и модифицируют по нижеприведенной схеме.



4. Определите структуры **C1** – **C4** и сшивки, образующейся в полимере **D**.

Полимер **B** может быть сшит с образованием трехмерной сетки более простым способом: под действием бората натрия. (На основе подобного геля изготавливается популярная у детей игрушка – «лизун»).

5. Изобразите цепь **B**, показав структуру сшивки, образующейся под действием бората натрия.

На свойства полимеров большое влияние оказывает структура его цепей. В частности, для несимметричных мономеров присоединение к растущей цепи может происходить разными способами. Рассмотрим этот процесс на примере акриламида $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, называя CH_2 «хвостом» мономера, а CHCONH_2 – его «головой».

6. а) Изобразите макромолекулы, растущие при радикальной полимеризации акриламида, с активным радикалом на «голове» и на «хвосте» концевого звена.

б) Изобразите присоединение акриламида к макрорадикалу на «хвосте» концевого звена, проиллюстрировав образование пары звеньев «хвост» – «хвост» и «хвост» – «голова».

Обработка образца полимера **B** иодной кислотой привела к уменьшению средней молекулярной массы до 9000.

7. а) Из списка, предложенного в Листе ответов, выберите наиболее вероятный тип соединения звеньев;

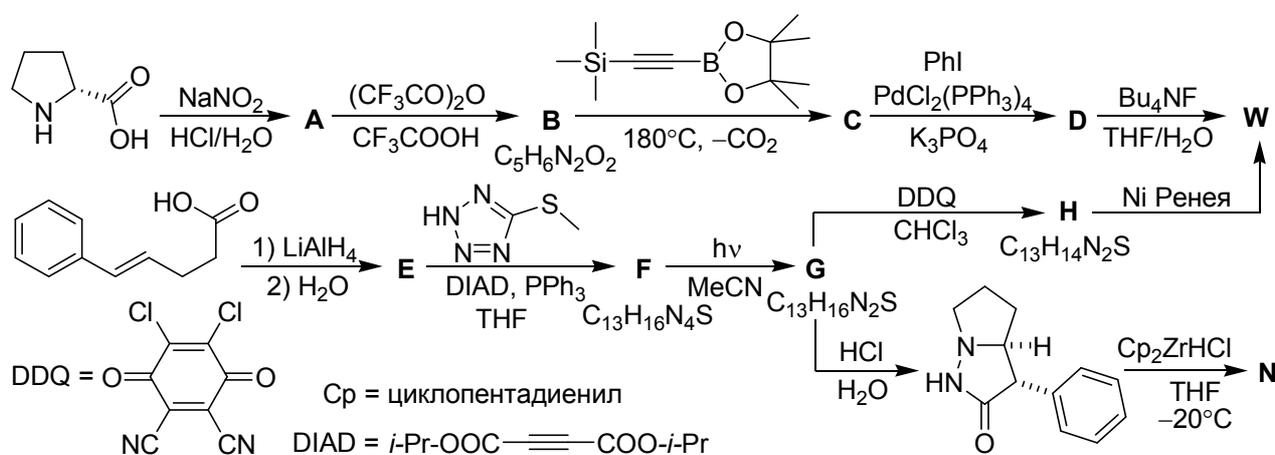
б) Изобразите схему реакции **B** с иодной кислотой;

с) Определите долю пар звеньев «голова» – «голова» в исходном полимере.

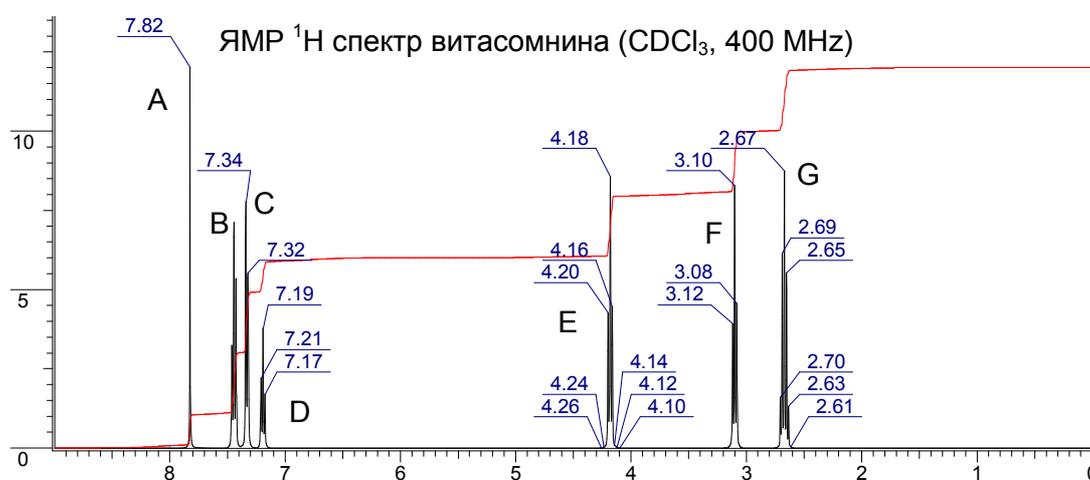
РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Органические соединения со связью азот-азот редко встречаются в природе. В 1966 году из индийского женьшеня *Withania somnifera* (ашваганда, важный продукт в аюрведической медицине) было выделено биоактивное ахиральное соединение **W** ($C_{12}H_{12}N_2$), названное *витасомнин*. В 1994 году из растения *Newbouldia laevis* было выделено дигидропроизводное витасомнина, соединение **N** ($C_{12}H_{14}N_2$, *ньубоулдин*). В природе он существует в виде (*S,S*)-изомера. На схеме приведены методы синтеза **W** и (\pm)-**N**, ключевой стадией которых является диполярное [3+2]-циклоприсоединение.



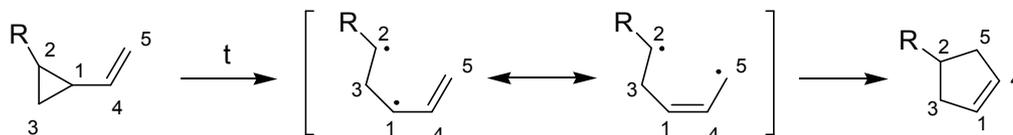
Известно, что **B** – бициклическое мезоионное соединение (гетероциклическое соединение с экзоциклическим(и) атомом(ами), в котором заряды делокализованы, а незаряженную структуру нельзя описать обычными мезомерными формами). **W** и **N** имеют по 10 сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , а спектр ЯМР 1H **W** дан ниже.



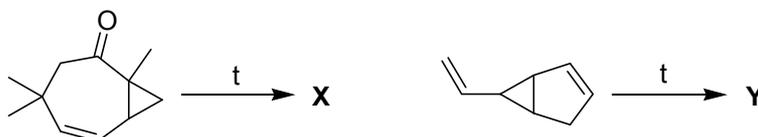
1. Расшифруйте схему. Напишите структурные формулы соединений **A** – **H**, **N**, **W**.
2. Отнесите сигналы в ЯМР 1H спектре витасомнина.
3. Сколько изомеров соединения **F** возможно при реакции **E** с 5-(метилтио)тетразолом?

Задача 2

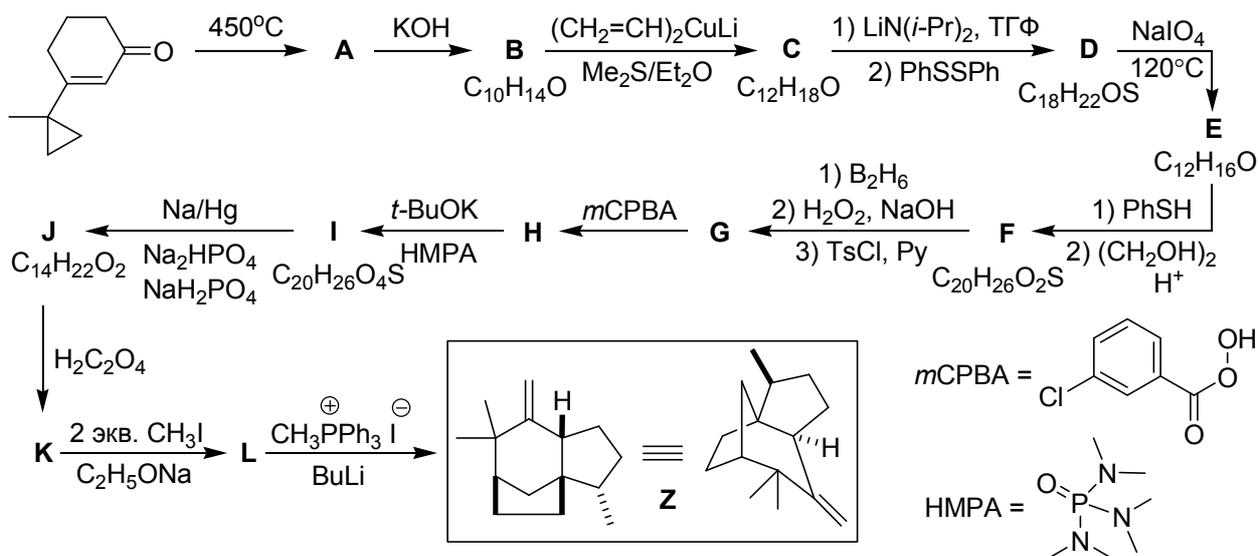
Пере­группировка винилциклопропанов в циклопентены и аналогичные реакции гетероатомных производных представляют собой важный метод синтеза пятичленных карбо- и гетероциклов и протекает в условиях термической, фотохимической или каталитической активации. Термические и фотохимические реакции протекают через образование наиболее стабильного бирадикала.



1. Напишите структурные формулы продуктов двух приведённых ниже реакций, проходящих через винилциклопропан-циклопентеновую перегруппировку (ВЦП). Учтите, что продукт **Y** содержит ось симметрии второго порядка.



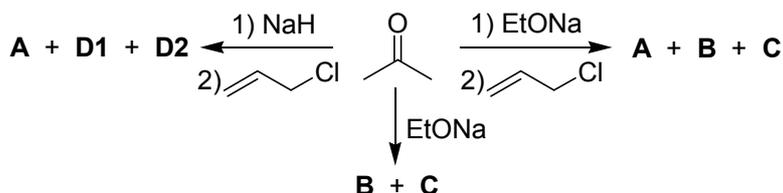
ВЦП была первой стадией в синтезе терпенового углеводорода (\pm)-зизаена (**Z**):



- Какова степень ненасыщенности зизаена (**Z**)?
- Сколько стереоизомеров имеет зизаен?
- Расшифруйте схему синтеза: напишите структурные формулы соединений **A** – **L**.

Задача 3

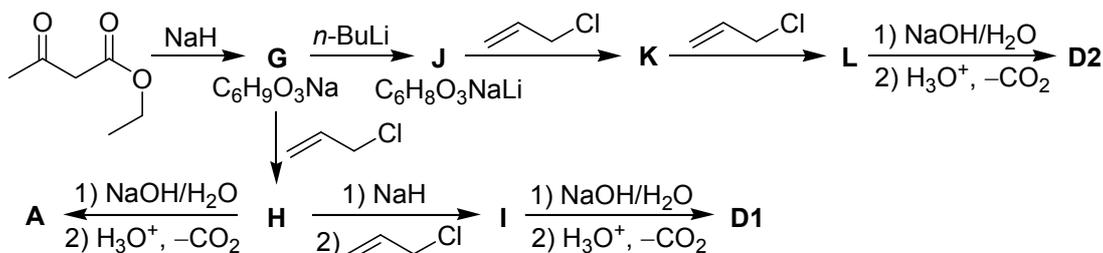
Высокая C–H кислотность карбонильных соединений широко используется в органическом синтезе для синтеза новых, более сложных соединений:



Известно, что: а) **D1** и **D2** являются основными продуктами при использовании двукратного избытка аллилхлорида; б) озонлиз продукта **A** с последующей обработкой цинком в уксусной кислоте дает формальдегид и соединение **E** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), а продукта **C** – ацетон и **F** ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$); в) **C** образуется при дегидратации **B**; г) в спектрах ЯМР ^1H соединений **D2**, **E** и **F** присутствуют, соответственно, 5, 4 и 2 сигнала с интегральным соотношением интенсивностей 2 : 2 : 1 : 1 : 1, 3 : 2 : 2 : 1 и 3 : 1.

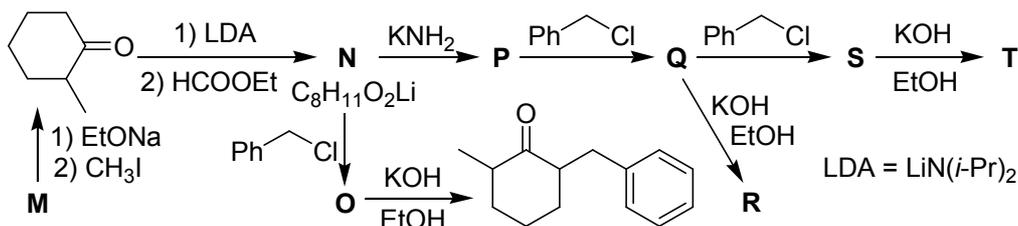
1. Напишите структурные формулы **A**, **B**, **C**, **D1**, **D2**, **E** и **F**.

Одним из методов достижения региоселективности алкилирования кетонов является активация нужного α -углеродного атома. Например:



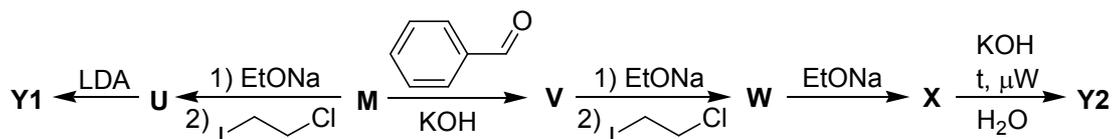
2. Напишите структурные формулы промежуточных продуктов **G** – **L** при получении **A**, **D1** и **D2**.

Для селективной активации одного из альтернативных α -углеродных атомов могут использоваться «подставные» функциональные группы:



3. Напишите структурные формулы соединений **M** – **T**.

Для получения геминально замещенных циклоалканонов используется также метод блокировки одного из α -углеродных атомов (μW – микроволновое облучение):



4. Напишите структурные формулы соединений **U** – **X**, **Y1** и **Y2**, учитывая, что бициклические соединения **Y1** и **Y2** – изомеры, причём **Y2** не содержит карбонильной группы.