

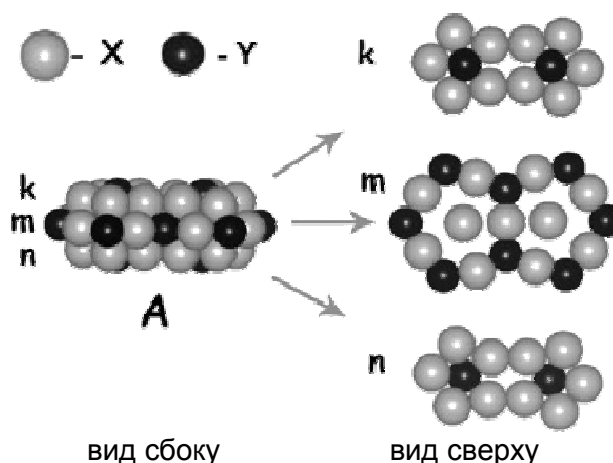
Задача 1

Все новое – это хорошо одетое старое
Народная поговорка

Комплексные металлические сплавы – соединения, характеризующиеся большой элементарной ячейкой, которая обычно вмещает более 100 атомов. Кристаллы этих соединений состоят из атомных кластеров, которые стабилизируют структуру. Атомы, не входящие в состав кластеров, называются *склеивающими*.

Соединение $X_{13}Y_4$ имеет орторомбическую решетку ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) с параметрами ячейки $a = 8.16 \text{ \AA}$, $b = 12.34 \text{ \AA}$, $c = 14.45 \text{ \AA}$.

Плотность сплава – 4018 кг/м^3 . Кристаллы этого соединения состоят из трехслойных атомных кластеров **A** (см. рисунок, слои **k**, **m**, **n**) и склеивающих атомов. Одна элементарная ячейка в среднем содержит 2 кластера, а число склеивающих атомов меньше 30.



1. Сколько линейных связей $Y-X-Y$ содержит один кластер **A**?
2. Определите число атомов в элементарной ячейке соединения $X_{13}Y_4$.
3. Расшифруйте $X_{13}Y_4$, если масса склеивающих атомов составляет 12.27% от общей массы соединения.

Соединение $X_{13}Y_4$ используется как эффективный катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов. Ключевым этапом катализа является диссоциация водорода на поверхности металла. Энергия активации диссоциации на поверхности соединения при 300 К на 45% меньше, чем на поверхности чистого металла **X**. Предэкспоненциальный множитель A одинаков в двух случаях и, кроме того, $k(X_{13}Y_4) / k(X) = 5 \cdot 10^7$.

4. Рассчитайте энергии активации диссоциации водорода для поверхностей соединений $X_{13}Y_4$ и **X**.
5. Рассчитайте константу скорости диссоциации водорода для $X_{13}Y_4$ при 350 К, если $A = 10^5 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.

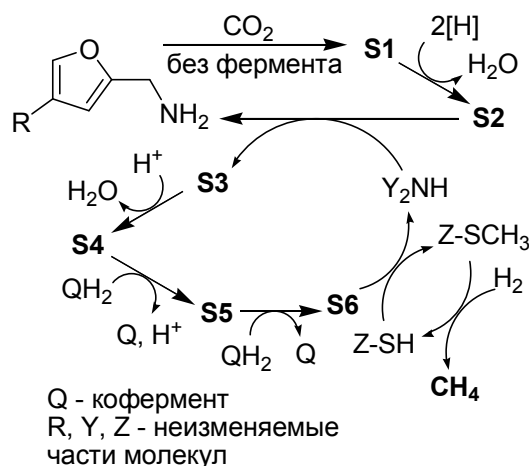
Физические константы: $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Задача 3

Углеводороды являются важнейшим сырьевым ресурсом. Исследователи до сих пор спорят о возможных путях образования их запасов. Недавно были открыты микроорганизмы (археи рода *Methanococcus*), способные синтезировать метан из углекислого газа и водорода.

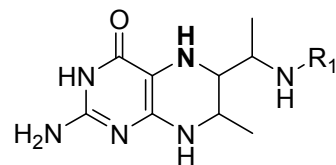
1. Запишите суммарное уравнение синтеза метана археями.

Синтез протекает в несколько стадий согласно схеме справа.



2. Приведите структуры **S1**, **S2**. Укажите степень окисления атома углерода, поступившего из углекислого газа, в **S3** – **S6**.

3. Существенный фрагмент структуры Y_2N-H имеет вид:
Приведите структурную формулу частицы **S4**.



Метан считают опасным парниковым газом. Ежегодно в атмосферу поступает $6.00 \cdot 10^{14}$ г метана, 70% которого имеет биогенное происхождение.

4. Полагая, что метан в атмосфере образует компактную оболочку на высоте, где давление равно 0.50 бар, а температура -20°C , оцените годовое приращение ее толщины. Радиус Земли – 6370 км.

Основной вклад (по разным оценкам от 40 до 70%) в формирование парникового эффекта на Земле вносит соединение **X**, которое можно получить в реакции двух простых веществ. Оно полностью поглощается 0.1 М раствором NaOH, а пропускание **X** над раскаленным углем приводит к образованию газа, относительная плотность которого по гелию не превышает 5.

5. Установите **X** и приведите уравнения всех описанных реакций.

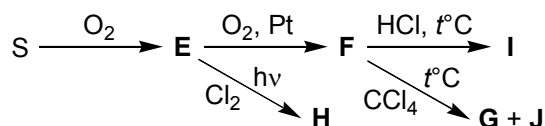
Задача 4

Юные химики решили изучить окисление иодида калия одним и тем же раствором перманганата, используя разные условия проведения реакций. Каждый взял навеску 0.10 г KI и начал опыты. У первого на титрование навески ушло 2.4 мл KMnO₄, у второго – 24 мл, а у третьего – 96 мл (!). Известно также, что третий химик титровал в присутствии избытка нитрата бария.

1. Запишите уравнения реакций титрования.
2. Определите концентрацию использованного раствора перманганата.
3. При титровании иодида до иода сложно наблюдать конечную точку титрования (к.т.т.), поскольку и перманганат, и иод окрашены. Поэтому титруют в ледяной ванне в среде 4 – 5 М HCl, добавив несколько миллилитров CCl₄ и встряхивая смесь. Сначала слой растворителя окрашивается иодом, а в к.т.т. становится почти неокрашенным. Рассчитайте мольное соотношение титранта и иодида для этого случая и запишите уравнение реакции титрования, если на титрование 0.10 г KI израсходовано 9.6 мл 0.025 М раствора перманганата.
4. Пусть 0.050 М раствор KMnO₄ содержит 0.002 М Fe(III) и 0.003 М Cu(II). Какие побочные реакции будут протекать при титровании иодида до иода таким раствором в кислой среде (к.т.т. фиксируют электрохимическим методом)? Помешают ли они правильному определению концентрации перманганата, а если да, то в какую сторону изменится результат?

Задача 5

Бесцветные жидкости (н.у.) **H**, **I** и **J** синтезируют из серы S (см. схему). **E** и **G** – токсичные газы, плотность **G** при н.у. равна 4.42 г/л, **F** – при н.у. твердое легкоплавкое вещество. **H**, **I** и **J** гидролизуются избытком водного раствора щелочи с образованием одних и тех же растворимых продуктов. Если на полученную после гидролиза смесь подействовать избытком водного раствора Ba(NO₃)₂, то выпадает осадок **K** массой m_1 , а обработка раствора, оставшегося после отделения осадка **K**, избытком раствором нитрата серебра дает осадок **L** массой m_2 . Оба осадка белые и нерастворимы в кислотах. Для жидкости **H** соотношение m_1 / m_2 равно 0.814, а для **I** и **J** – вдвое больше. В ИК-спектре **I** в области 3500 – 3700 см⁻¹ присутствуют валентные колебания, как и у молекул воды, а в спектрах **H** и **J** они отсутствуют.



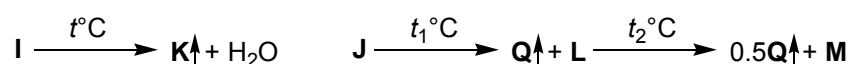
1. Установите вещества **E – L**, учитывая, что **H, I, J** – содержат атомы серы, а **G** – нет.
2. Напишите уравнения указанных в схеме реакций синтеза **H – J** и их гидролиза водным раствором **NaOH**.
3. Изобразите структурные формулы **G, H, I, J**.

Задача 6

В таблице представлены данные о составе (масс.%) некоторых средних солей натрия и кислородсодержащих кислот азота и фосфора. Соли из одной строки таблицы содержат азот и фосфор в одинаковой степени окисления.

Соли азота			Соли фосфора		
Соль	% Na	% N	Соль	% Na	% P
A	46.9	9.5	E	42.1	18.9
B	27.1	16.5	F	22.5	30.4
C	33.3	20.3	G	36.5	24.6
D	43.4	26.4	H	26.1	35.2

Кислоты **I** и **J**, солями которых являются **D** и **H** соответственно, представляют собой белые твердые термически неустойчивые вещества. Термолиз **I** протекает в одну, а **J** – в два этапа.



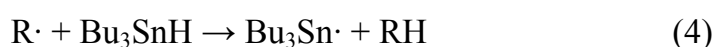
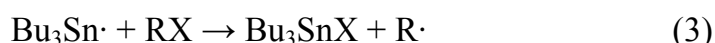
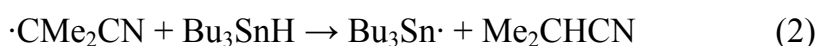
1. Установите химические формулы солей **A – H** и изобразите структурные формулы их анионов.

Примечание: для аниона соли **F** изобразите структурный фрагмент полимерной цепи.

2. Определите химические формулы веществ **I, J, K, L, M, Q** и запишите уравнения реакций термолиза **I** и **J**.
3. Изобразите структурную формулу молекулы газа **K** и предложите еще одно вещество, при разложении которого образуются те же продукты, что и при разложении **I**, запишите уравнение реакции.

Задача 7

Радикальные реакции редко используются в препаративной органической химии, в первую очередь из-за их низкой селективности. Синтетический потенциал радикальных реакций расширяют применением специальных реагентов и условий проведения реакции. Например, превращения галогенпроизводных RX при действии пары азобис(изобутиронитрил) – Bu_3SnH (система **I**) включают стадии инициирования (1), генерирования радикала $Bu_3Sn\cdot$ (2) и роста цепи (3, 4):



1. Напишите продукт реакции 1-бромгексана с системой **I**.

При взаимодействии **I** с 6-бромгексеном-1 стадии (4) предшествует циклизация $R\cdot$ в изомерные радикалы **R1**· и **R2**·, которые затем по реакции (4) превращаются в продукты **P1** и **P2**, соответственно.

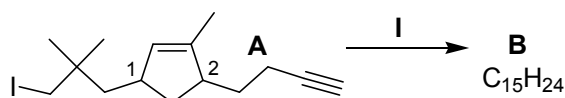
2. Изобразите структурные формулы **R1**·, **R2**·, **P1** и **P2**.

3. Рассчитайте состав полученной смеси в мольных %, если, по данным спектра ЯМР 1H , соотношение метиленовых и метильных протонов в образовавшейся смеси равно 2.8 : 1. Укажите, протекает данная реакция в условиях кинетического или термодинамического контроля.

Радикал $R\cdot$, генерируемый при взаимодействии **I** с ациклическим бромидом **X** неразветвленного строения, в результате последовательности внутримолекулярных циклизаций превращается в 2-метилбициклоалкил **Y**.

4. Напишите структурные формулы **X** и **Y**, учитывая, что размеры карбоциклов **Y** и основного изомера в смеси **P1** и **P2** одинаковы.

Иодид **A** при взаимодействии с **I** в результате тандемной радикальной циклизации превращается в хирсутен (**B**) – природное биоактивное соединение, принадлежащее к классу трикинанов (соединений, содержащих три цикла определенного размера). На схеме атом C(1) в иодиде **A** имеет *S*-конфигурацию, атом C(2) – *R*-конфигурацию.



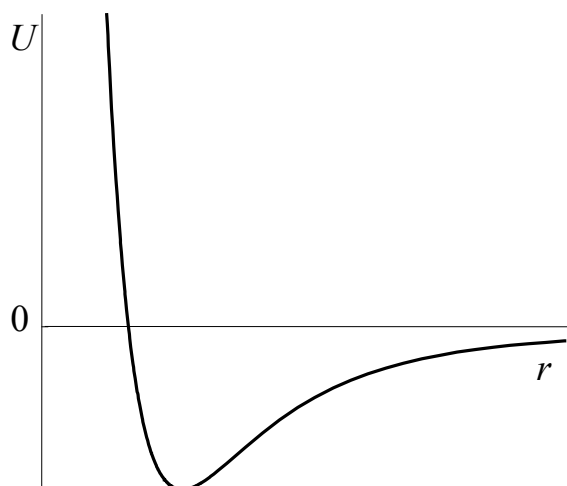
5. Напишите структурные формулы **A** и **B** с учетом стереохимии.

Задача 8

Двухатомную молекулу с массами атомов m_1 и m_2 можно рассматривать как *жёсткий ротатор*, если её вращение не влияет на равновесное межъядерное расстояние r_e . В квантовой механике энергия вращения молекулы имеет вид $E_{\text{вр}} = B_e J(J+1)$, где $J = 0, 1, 2, \dots$ – вращательное квантовое число, $B_e = \hbar^2/2I$ – вращательная постоянная, $I = \mu r_e^2$ – момент инерции, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведённая масса молекулы. В идеальном газе из двухатомных молекул заселённости вращательных уровней подчиняются распределению Больцмана (N_J – число молекул на уровне с вращательным числом J , N – общее число молекул в газе):

$$\frac{N_J}{N} \sim (2J+1) \exp\left[-\frac{B_e J(J+1)}{k_B T}\right]$$

1. Определите значение J , отвечающее наиболее сильно заселённому молекулами N_2 уровню при температуре газа 298 К, если $I = 1.401 \cdot 10^{-46}$ кг·м²?



Для описания кривых потенциальной энергии двухатомных молекул используют потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right],$$

где r – расстояние между ядрами, ε и r_0 – параметры кривой. За уровень отсчёта энергии принята суммарная энергия атомов, удалённых друг от друга на бесконечное расстояние.

2. а) Отметьте на осях графика $U(r)$ точки, отвечающие параметрам ε и r_0 .

- б) Найдите в единицах r_0 равновесное межъядерное расстояние.

Для газов из полярных молекул можно регистрировать чисто вращательные спектры.

3. Рассчитайте частоты (Гц) первых двух линий спектра поглощения BrF , если $B_e = 7.093 \cdot 10^{-24}$ Дж. По правилу отбора вращательные переходы с поглощением возможны только при условии $J \rightarrow J+1$.

Если наряду с вращением учитывать колебательное движение молекулы, то её энергия есть сумма $E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}}$, причём (k – силовая постоянная, $n = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число)

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

4. Для молекулы $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ $k = 239$ Н/м, $B_e = 2.26 \cdot 10^{-23}$ Дж. Какую длину волны излучения поглощает молекула при переходе из состояния с $J = 0, n = 0$ в состояние с $J = 1, n = 1$?

В отличие от частоты колебаний, силовая постоянная k не изменяется при изотопном замещении.

5. В ИК-спектре молекул $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ наблюдается линия 1326 см $^{-1}$. Рассчитайте положение соответствующей линии (в см $^{-1}$) для $^{81}\text{Br}^{19}\text{F}$.

Константы: постоянная Планка $h = 2\pi\hbar = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, число Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, 1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-27}$ кг, постоянная Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К.