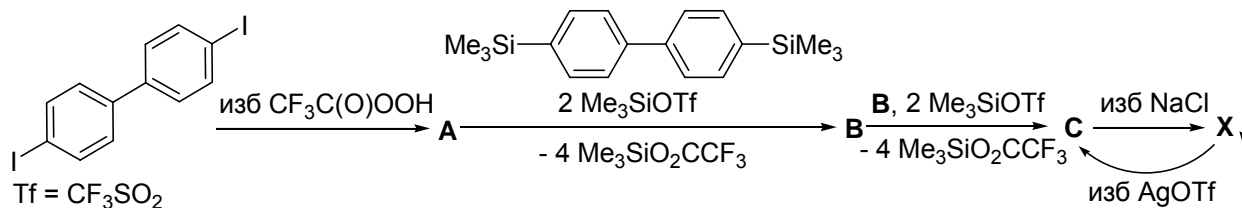


Задача 1

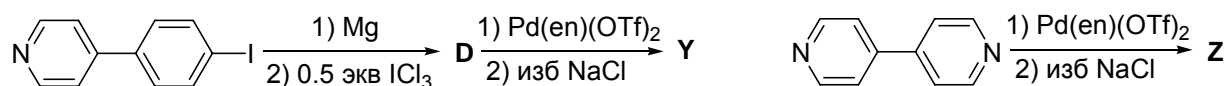
Иод может образовывать неорганические и органические соединения, в которых он проявляет разнообразные степени окисления: -1 , 0 , $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

1. Приведите по одному примеру соединений, в которых иод проявляет степени окисления $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$, и запишите реакции их получения.

Органические соединения, в состав которых входит иод, могут иметь необычные циклические структуры. Синтез одной из них (**X**) приведен на схеме.



Хотя молекулы **Y** и **Z** имеют различный качественный состав, их структуры очень похожи на структуру **X**. Получение **Y** и **Z** описано ниже.



Tf = CF_3SO_2 ; en = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

Некоторые характеристики соединений **A**, **C**, **D** и **X – Z** приведены в таблице.

Соединение	A	C	D	X	Y	Z
Число сигналов в спектре ЯМР ^1H	2	2	4	2	6	4
Число сигналов в спектре ЯМР ^{13}C	6	5	7	4	8	4
Массовая доля углерода, % C	28.00	36.47	56.13	45.82	40.71	36.62
Массовая доля водорода, % H	0.94	1.88	3.43	2.56	3.42	4.10
Массовая доля иода, % I	29.58	29.64	26.96	40.34	17.92	–

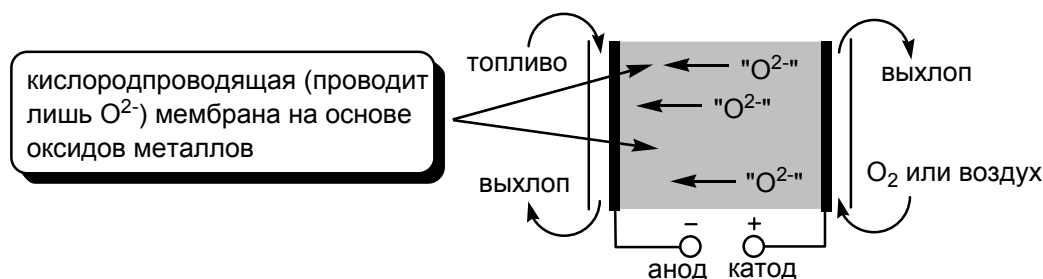
2. Напишите структурные формулы соединений **A – D**, **X**, **Y**, **Z**.

Задача 2

Углеводородное сырье, в частности, природный газ, до сих пор играет ключевую роль в обеспечении человечества энергией. Туркменистан входит в число крупнейших экспортеров газа. Использование углеводородов для получения полезной работы осуществляется двумя путями: 1) сжигание топлива в двигателях тепловых машин (ТМ); 2) электрохимическое окисление в топливной ячейке (ТЯ), преобразующее химическую энергию топлива в электрическую с высоким КПД.

1. Запишите уравнение реакции сгорания метана в избытке кислорода.

2. В ТЯ, приведённой на рисунке, окислителем служит кислород, а топливом – метан. Твёрдый оксидный электролит обеспечивает ионную проводимость в межэлектродном пространстве.



- a) Запишите уравнение полуреакции восстановления кислорода на катоде.
 - b) Запишите уравнение реакции между ионами H^+ и O^{2-} на аноде.
 - c) Запишите уравнение полуреакции окисления метана на аноде.
3. Рассчитайте стандартную ЭДС (E°) реакции окисления метана в ТЯ:
- a) Какое число электронов участвует в реакции окисления одной молекулы CH_4 ?
 - b) Определите $E^\circ(900^\circ C)$ по величине $\Delta_c G^\circ(900^\circ C)$.
4. Определите КПД идеальной ТМ и идеальной ТЯ (отсутствует диссипация энергии, то есть необратимое ее рассеяние в виде теплоты).
- a) Рассчитайте КПД $\eta(ТМ)$ процесса сгорания метана в камере сгорания ТМ при $t_H = 900^\circ C$ и $t_X = 500^\circ C$.
 - b) Приведите расчетную формулу и вычислите КПД $\eta(ТЯ)$ реакции окисления CH_4 в ТЯ при $900^\circ C$.
5. a) Запишите уравнения сгорания этана, пропана и бутана в избытке кислорода.
- b) Оцените $\Delta_c H(900^\circ C)$ пропана по выборочным данным о термодинамических функциях сгорания углеводородов, входящих в состав природного газа, приведённым в таблице (при $900^\circ C$):

	CH_4	C_2H_6	$n-C_4H_{10}$
$\Delta_c H$, кДж/моль	-800.16	-1426.81	-2660.25
$\Delta_c G$, кДж/моль	-800.53		

- По определению КПД $\equiv \eta = (\text{произведенная работа})/(\text{затраченная энергия})$.
- Теорема Карно (для идеальной ТМ): $\eta = 1 - T_X/T_H$,

где T_X – температура холодильника, T_H – температура нагревателя (К).

• Максимальная полезная работа, производимая при протекании химической реакции, равна $W_{\max} = -\Delta_r G = nFE = -\Delta_r H + T\Delta_r S$, где n – число электронов,

участвующих в реакции; $F = 96500$ Кл/моль (число Фарадея); E – электродвижущая сила (ЭДС) реакции; $\Delta_r G$ – изменение энергии Гиббса.

- Связь изменения внутренней энергии с изменением энтальпии в произвольном процессе: $\Delta_r U = \Delta_r H - P\Delta V = \Delta_r H - \Delta v RT$, где Δv – изменение суммарного количества (моль) газов в реакции.

Задача 3

В 2008 году в Китае разразился «меламиновый скандал», связанный с отравлением детей молочными продуктами. Меламин добавляли в молочные продукты для увеличения концентрации азота, что создавало видимость более высокого содержания белка. Меламин – соединение с молекулярной массой 126 г/моль, имеющее в своем составе три аминогруппы и шестичленное ароматическое кольцо. Все три атома углерода в составе меламина эквивалентны.

1. Нарисуйте структурную формулу меламина.

Для определения органического азота часто используют описанный ниже метод, основанный на окислительной деструкции белков. К пробе молока объемом 15.0 мл добавили 30 мл конц. H_2SO_4 , катализатор (смесь K_2SO_4 и $CuSO_4$, гранула SeO_2) и нагрели. Полученную смесь перенесли в дистилляционную установку, добавили 25 мл конц. $NaOH$ и собрали выделившийся летучий продукт в колбу, содержащую 30.0 мл 0.0500 М раствора борной кислоты. Полученный раствор оттитровали 6.42 мл 0.100 М раствора карбоната натрия. При увеличении объема пробы молока до 20.0 мл объем раствора карбоната, затраченного на титрование, составил 3.57 мл.

2. Запишите в виде схемы, в какие вещества переходят C, H, N и S при окислительной деструкции белка серной кислотой. Запишите уравнения реакций образования и поглощения летучего продукта и реакций, протекающих при титровании.

3. Определите содержание азота в образце молока (в мг/л).

Циануровая кислота – один из продуктов гидролиза меламина с молекулярной массой 129 г/моль и равным числом атомов азота и кислорода. Она образует с меламином соль (1:1), которую используют при его гравиметрическом определении.

4. Нарисуйте структурную формулу циануровой кислоты и определите содержание меламина в растворе объемом 235.0 мл, если масса осадка равна 0.345 г.

Меламин используют в промышленности для изготовления меламин-формальдегидных смол, применяемых в производстве бумаги и пластмасс.

5. Предложите структуру меламин-формальдегидной смолы (достаточно трех произвольных звеньев).

Задача 4

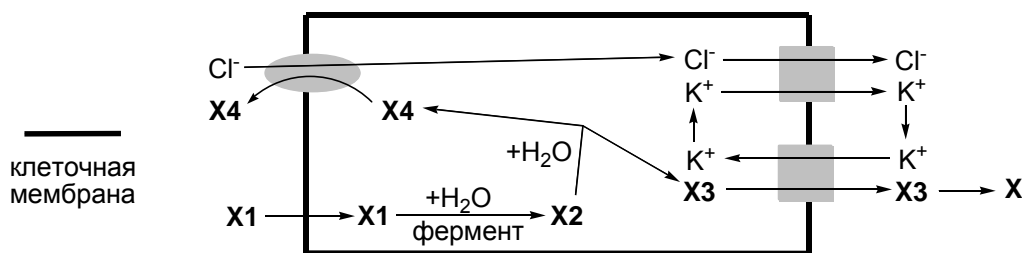
Пищеварение – процесс механической, химической и ферментативной обработки пищи, приводящий к образованию питательных веществ, способных всасываться в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ).

1. В листах ответов соотнесите ферменты с типами питательных веществ, образующихся в ходе ферментативного гидролиза предшественников.

Формирующиеся низкомолекулярные метаболиты обеспечивают, в том числе, энергетические потребности организма.

2. Запишите реакции полного сгорания пальмитиновой кислоты (предельная жирная кислота, содержащая 16 атомов С), глюкозы, глицина (оптически неактивная каноническая α -аминокислота) и глицерина.

В специальных клетках ЖКТ протекают процессы, связанные с синтезом вещества X, участвующего в процессе пищеварения. Схема строения клетки ЖКТ изображена на рисунке. На схеме изображены три трансмембранных ионных канала.



3. Расшифруйте X1 – X4 и предложите структуру X, образующегося с участием X3, если известно, что: а) массовое содержание углерода в X2 составляет 19.4%; б) функционирование каждого ионного канала не приводит к изменению суммарного заряда внутриклеточного пространства; в) трансмембранный транспорт заряженных молекул и частиц возможен только посредством ионных каналов.

Язвенная болезнь желудка в 95% случаев ассоциирована с бактерией *Helicobacter Pylori*. Для определения факта инфицирования используется дыхательный тест. Пациенту предлагают выпить раствор А (21,29% С и 6,61% Н по массе) или В (22,56% С и 6,51% Н по массе), после чего через некоторое время

определяют соотношение газов **C** и **D** масс-спектрометрически (в случае **A**) или количество газа **E** (в случае **B**) в выдыхаемом пациентом воздухе.

4. Определите вещества **A – E**, если **A** и **B**:

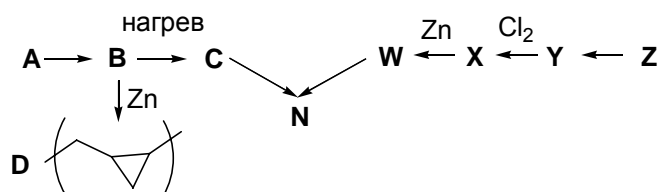
- характеризуются нормальным изотопным составом водорода;
- характеризуются целочисленным соотношением числа атомов **C** и **H**;
- состоят из **C**, **N**, **H** и **O** и имеют молекулярную массу менее 100 г/моль;
- не являются электролитами.

5. Напишите уравнение реакции образования (1) **D** из **A** и (2) **E** из **B**.

6. С какой целью *Helicobacter Pylori* синтезирует фермент, катализирующий превращение **A** в **D**? В норме в желудке человека этот фермент отсутствует.

Задача 5

Химическая модификация полимеров – удобный способ придания им необходимых свойств, анализа структуры и получения новых полимерных материалов. Ниже описана последовательность превращений с участием крупнотоннажных полимеров **B** и **Y**.



Радикальная полимеризация галогенсодержащего мономера **A** (плотность паров по водороду 31.00) приводит к **B** – широко используемому полимерному материалу. Эксплуатационные свойства **B** зависят от регулярности строения макромолекул. Для установления диадного состава **B** переводят в **D** нагреванием с цинковой пылью в инертном растворителе. Полимер **D** может содержать различные звенья, одно из которых приведено на схеме.

1. Определите брутто-формулу **A**.

2. Изобразите для **B** три возможные диады (пары мономерных звеньев), различающиеся по структуре (без учета стереоизомеров). Из какой диады **B** образуется звено в **D**, приведенное на схеме?

3. Приведите структуры других возможных звеньев в **D**.

При термической обработке **B** в инертной атмосфере образуется интенсивно окрашенный полимер **C** и выделяется бесцветный газ **C1** с резким запахом.

4. Приведите структуры **C** и **C1**.

Мономер **Z** (88.82% углерода по массе) получается из этанола при нагревании в присутствии оксидов алюминия и цинка. Полимеризация **Z** в присутствии лития в петролейном эфире приводит к стереорегулярному полимеру **Y**, имеющему такую же конфигурацию, как и натуральный каучук.

5. Запишите уравнение синтеза **Z** из этанола.

6. Приведите структуру **Y**.

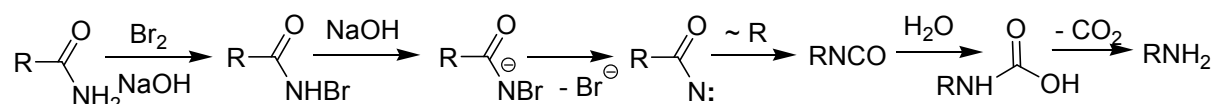
Количественное хлорирование **Y** в темноте с последующей обработкой цинком приводит к нестереорегулярному продукту **W** – изомеру **Y**. Термическая обработка смеси **C** и **W** (200°C) приводит к образованию сшитого продукта **N**.

7. Приведите структуру сшивки между полимерными цепями в структуре **N**.

8. Рассчитайте минимальную массу серы, необходимую для превращения в сшитый дисульфидными мостиками полимер 100 г образца **Y**, если его средняя молярная масса равна 54090 г/моль.

Задача 6

В 1881 году А. Гофман обнаружил, что обработка ацетамида бромом и водной щелочью приводит к образованию метиламина. Механизм реакции, получившей название перегруппировки Гофмана, показан на схеме ниже.



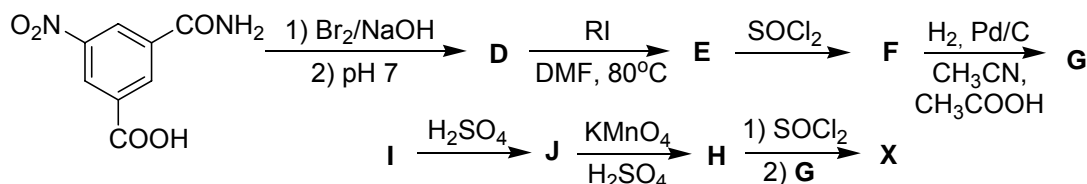
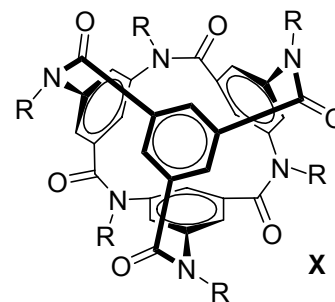
В реакцию вступают самые разные амиды, однако в случае длинного углеводородного заместителя (более 8 атомов) наряду с целевыми аминами нередко образуются побочные продукты. Например, при обработке бромом и щелочью амида лауриновой кислоты ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}_2$) образуется смесь соединений **A**, **B** и ундециламина, причем ундециламин является минорным продуктом.

1. Напишите структурные формулы соединений **A** и **B**, если известно что массовые доли углерода, водорода и азота в соединении **A** равны 72.73%, 12.12% и 7.07%, а в соединении **B** – 75.00%, 13.04% и 7.61%.

Однако ундециламин можно получить с высоким выходом, если провести реакцию лауриламида с бромом и метилатом натрия в метаноле, а образующийся продукт **C** далее обработать водной щелочью.

2. Напишите структурную формулу соединения С.

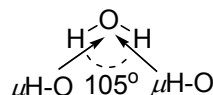
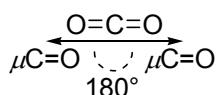
Перегруппировка Гофмана нередко используется в синтезе физиологически активных соединений и необычных структур, например, при получении молекулы X, имеющей сферическую форму. Ниже приведена схема этого синтеза.



3. Расшифруйте схему синтеза X, принимая во внимание, что в масс-спектре соединения G имеется пик (MH⁺) при 571 m/z, а вещество I, содержащее 62.1% углерода и 10.3% водорода по массе, представляет собой жидкость, в ЯМР ¹H спектре которой имеется лишь один сигнал.

Задача 7

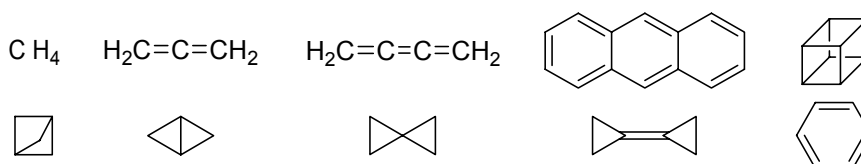
Важнейшая характеристика молекулы, обусловленная пространственным распределением зарядов на атомах, – дипольный момент молекулы μ . Дипольный момент изображают в виде вектора, направленного от центра тяжести всех положительных зарядов к центру тяжести всех отрицательных. Этот вектор можно представить векторной суммой дипольных моментов всех химических связей. Например (см. рисунок), молекула CO₂ неполярна ($\mu = 0$), в отличие от полярной ($\mu \neq 0$) молекулы воды.



1. В каждой строке таблицы приведены молекулярные формулы или названия трех полярных ($\mu \neq 0$) и трех неполярных ($\mu = 0$) молекул. Укажите, какие из них имеют дипольный момент, отличный от нуля.

N ₂ O	Cl ₂ O	P ₄	B ₂ H ₆	P ₄ O ₁₀	SO ₂
BF ₃	NF ₃	ClF ₃	XeF ₂	XeF ₄	SF ₄
ферроцен	дихлорметан	дициан	дихлоркарбен	озон	Fe(CO) ₅

2. Для каждого из предложенных соединений приведите структурные формулы всех неполярных дихлорпроизводных или укажите «0».



Для грубой оценки дипольного момента молекулы используются допущения, что 1) замещение атома на атом галогена не приводит к изменению валентных углов в молекуле, 2) общий дипольный момент складывается только из моментов связей углерод-галоген.

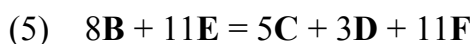
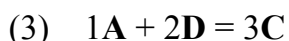
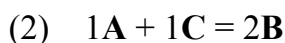
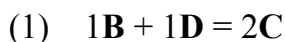
3. Используя эти допущения, сравните дипольные моменты в следующих парах соединений: а) CHF_3 и CH_3F ; б) 1,2-дифторбензол и 1,3-дифторпропа-1,2-диен. Ответ подтвердите расчетом величины μ , считая дипольный момент связи $\text{C}-\text{F}$, независимо от ее положения в молекуле, равным a .

Экспериментальное определение дипольного момента молекулы основано на измерении электрических свойств газовых смесей и растворов, содержащих исследуемое вещество.

4. Измеряемый дипольный момент одного из изомерных дихлорэтанов существенно зависит от температуры, а для другого изомера такая зависимость практически отсутствует. Укажите характер этой зависимости.

Задача 8

Между веществами **A** – **F** возможны, в частности, следующие кислотно-основные взаимодействия, приводящие к образованию одной или двух солей:



Также известно, что:

- последовательное добавление вещества **E** к веществу **A** приводит к следующей цепочке превращений: $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}$,

- при стандартных условиях (25°C , 1 атм.) вещества **B** – **E** – бесцветные кристаллические вещества, вещество **F** – бесцветная жидкость,

- массовая доля металла (он один и тот же) в них составляет:

	A	B	C	D	E	F
Массовая доля металла, %	0.00	19.16	32.39	42.07	57.48	0.00

1. Определите химические формулы веществ **A** – **F**.

2. Дополните уравнение реакции (6) с участием этих веществ;
(6) $\dots + \dots = 1\mathbf{C} + 5\mathbf{D} + \dots$ (найдите два решения)
3. Приведите одно уравнение реакции между любыми двумя из этих веществ, сумма всех коэффициентов в котором равна: а) 14; б) 2009. При этом:
- коэффициенты в уравнениях должны быть целыми числами и не должны иметь общий делитель;
 - в продуктах реакции не должно оставаться непрореагировавших компонентов;
 - участниками реакции могут быть только вещества **A – F**.
4. Что произойдет, если смешать все вещества **A, B, C, D, E, F** в мольном соотношении 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1? Приведите уравнение соответствующей реакции.