

Задача 1

Собрался однажды молодой химик подругу себе искать. Подготовился основательно – синтезировал несколько полезных полимеров – из этилена (**P1**), стирола (**P2**), смеси этиленгликоля и терефталевой кислоты (**P3**). Сложнее всего с полимером (**P4**) получилось. Вначале химик провел реакцию гександиола-1,6 с 1,4-диизоцианатобутаном, да изоцианата-то чуть побольше взял. А потом к полученному полимеру воды добавил и погрел. Замечательный полимер получился! Из каждого полимера сделал себе что-нибудь полезное: из полиэфира – сумку, из другого содержащего ароматические группы полимера – фляжку походную, а из полиолефина – плащ. Ну а из полиуретана подошвы себе для сапог сработал.

1. Запишите схемы синтеза **P1 – P3** (структуры мономеров даны в Листе ответов).

2. Соотнесите номер полимера и изготовленное из него изделие.

Знал химик, что нельзя крепкие спиртные напитки в полиэфирную фляжку наливать, поэтому и сделал ее из другого материала.

3. Какая реакция может происходить, если спирт в полиэфирную посуду налить? Запишите уравнение и укажите токсичный продукт реакции.

Полимер **P4** получился сшитым, да еще и вспененным, пузырьками газа наполненным. Легкая обувь получилась, и ходить в ней удобно, мягко.

4. Изобразите схему реакции и структуру полимера, образовавшегося из диола и диизоцианата на первой стадии синтеза.

5. Запишите уравнение реакции конденсации, приводящей к выделению газообразного продукта в присутствии воды на второй стадии.

6. Запишите схему реакции образования химической сшивки под действием диизоцианата на продукт конденсации.

Долго ходил химик по свету, пока подругу себе нашел. Семь пар подметок истоптал. Делал химик по шагу в секунду, и что ни шаг, то 1 м проходил. Долговечность материала хитрой формулой выражается: $\tau = 3 \cdot 10 \cdot 10^8 \cdot e^{-2.20 \cdot 10^{-4} P}$ с, где P – давление, под которым находится материал (Па). Масса химика 70 кг, площадь каждой подошвы – 200 см².

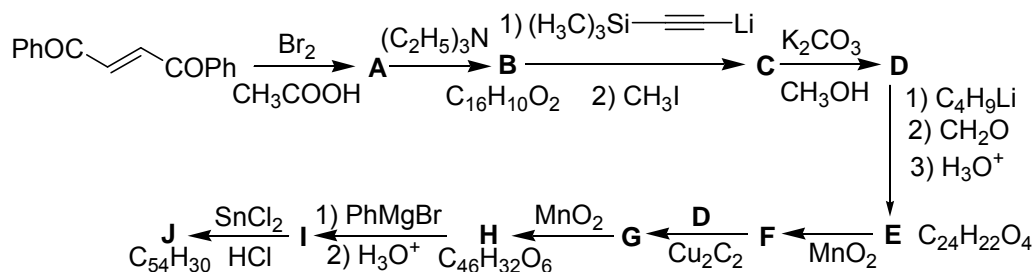
7. Оцените, сколько километров прошел химик, чтобы подругу найти? Считать, что во время ходьбы химик наступает равномерно на всю подошву.

Задача 2

В 1995 году французский химик Рэми Шовэн, сын Нобелевского лауреата 2005 г. Ива Шовэна, ввел понятие карбобензола – производного бензола, полученного внедрением фрагмента C(sp)–C(sp) между связями в бензоле с сохранением симметрии молекулы. Подобные соединения привлекают интерес химиков, физиков и биологов благодаря, например, возможному их применению в нелинейной оптике и фотодинамической терапии.

1. Напишите структурные формулы двух изомерных карбобензолов первой генерации (C₁₈H₆).
2. Укажите, сколько π-электронов имеется в молекулах таких карбобензолов.

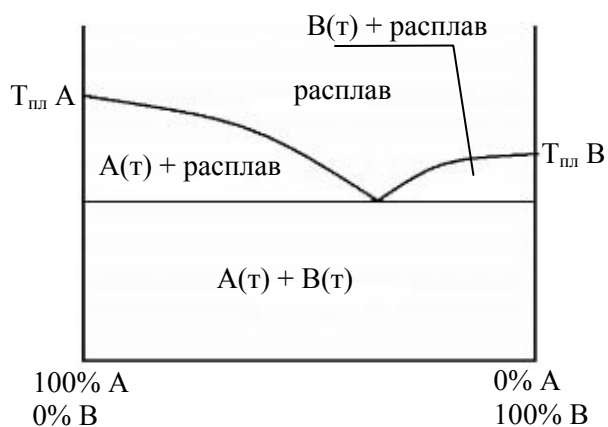
В 2008 году было получено новое производное карбобензола **J**:



3. Расшифруйте приведенную схему: нарисуйте структурные формулы **A** – **J**.
4. Сколько асимметрических атомов имеет вещество **H**? Какое количество диастереомеров возможно для этого соединения?

Задача 3

Известно, что температура T затвердевания раствора ниже, чем чистого растворителя T_0 , и для слабых растворов линейно зависит от концентрации m растворенного вещества: $T = T_0 - K \cdot m$ (1). Здесь K – криоскопическая константа, зависящая только от свойств растворителя. Если m выражается в единицах моляльности (число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя), то константа K имеет вид $K = \frac{RT_0^2 M}{\Delta H_{\text{пл}}}$ (2), где T_0 – температура плавления растворителя (К), M – молярная масса растворителя (кг·моль⁻¹), $\Delta H_{\text{пл}}$ – молярная энтальпия плавления чистого растворителя (Дж·моль⁻¹), $R = 8.314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Ниже на рисунке показан пример фазовой диаграммы системы металлов А и В. При составах, близких к чистым веществам, понижение температуры плавления происходит в соответствии с формулой (1). При больших концентрациях линейность нарушается.



Далее в задаче предполагается, что линейная зависимость (1) от *молярности* имеет место при всех составах. *Примечание:* если зависимость от *m* линейная, то зависимость от ω (массовой доли) является нелинейной.

1. а) Рассчитайте молярность 12% раствора NaOH.
 б) Определите молярную концентрацию металла А в металле В, если массовая доля А равна ω_A , а его молярная масса равна M_A .
2. Галлий и индий являются одними из наиболее легкоплавких металлов, но благодаря криоскопическому эффекту температура плавления их сплава еще ниже.

	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Ga	29.8	5.59
In	156	3.27

Используя данные вышеприведённой таблицы, рассчитайте температуру плавления сплава In и Ga с массовой долей Ga, равной 5%.

3. В каком интервале должна находиться массовая доля галлия, чтобы температура плавления сплава была ниже 25.0°C ? Температурой плавления сплава называется температура, выше которой он полностью переходит в расплав. Сплав можно рассматривать как твердый раствор одного металла в другом. При этом температуру плавления можно оценить исходя из того, что растворителем является индий, а растворенным веществом галлий, а затем наоборот, индий, как растворенное вещество, понижает температуру плавления растворителя галлия.

Некоторый сплав состоит из металлов А и В с массовыми долями ω_A и ω_B . Параметры чистых металлов даны в нижеприведённой таблице. Известно, что при 200°C сплав находится в жидком состоянии в интервале составов $0.441 < \omega_A < 0.630$.

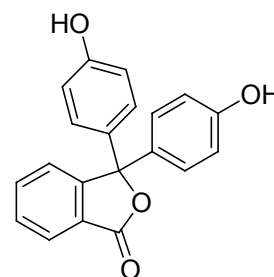
	$T_{пл}, \text{K}$	$\Delta H_{пл}/M, \text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$
А	600.6	116.2
В	504.9	252.3

4. Определите металлы А и В.
5. При каком составе сплава его температура плавления будет минимальна?
6. Какова минимальная температура плавления сплава?

Задача 4

*Попасть в кислоту для других — неудача,
Но он перетерпит без вздохов, без плача.
Зато в щелочах у фенолфталеина
Не жизнь, а малина, сплошная малина!*

Фенолфталеин был впервые получен в 1871 г. Адольфом фон Байером из C_6H_6O и $C_8H_4O_3$ при нагревании в концентрированной серной кислоте. Более века он находил применение в качестве слабительного лекарства. В химии же используют его свойства менять цвет в зависимости от pH:



Форма	H_3In^+	H_2In	In^{2-}	$In(OH)^{3-}$
pH	< 0	0 – 8.2	8.2 – 12.0	> 12.0
Цвет раствора	Оранжевый	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный

1. Приведите структурные формулы C_6H_6O и $C_8H_4O_3$.
2. Приведите структурные формулы каждой из форм фенолфталеина.
3. Фенолфталеин может быть использован как компонент исчезающих чернил, малиновый цвет которых пропадает со временем. Назовите второй необходимый компонент исчезающих чернил. Приведите уравнение реакции, на которой основано исчезновение чернил. Чем нужно воздействовать на бумагу, чтобы чернила вновь проявились?
4. Аликвота раствора, содержащего карбонат и гидрокарбонат ионы, оттитрована V_1 мл стандартного раствора HCl в присутствии фенолфталеина (pH перехода окраски 8.2 – 9.8). Такая же аликуота оттитрована V_2 мл раствора HCl в присутствии метилового оранжевого (pH перехода окраски 3.1 – 4.4). Какие соединения образуются в результате титрования с каждым из индикаторов? Приведите реакции. Определите соотношение концентраций карбоната и гидрокарбоната в растворе, если $V_2 = 3V_1$.
5. Восстанавливая фенолфталеин при pH 10 – 12 цинковой пылью, получают фенолфталин $C_{20}H_{16}O_4$, который в присутствии меди(II) может быть использован для обнаружения HCN в воздухе по появлению малиновой окраски. Приведите структурную формулу фенолфталина, а также схемы реакций, на которых основано обнаружение HCN.

Задача 5

Правил нет без исключений
А.С. Пушкин «Евгений Онегин»

Некоторые оксиды неметаллов не образуют солей в реакции с растворами щелочей и относятся к несолеобразующим. Например, азот образует ряд оксидов, отвечающим пяти степеням окисления, среди них есть и несолеобразующие оксиды.

1. Приведите формулы оксидов азота со степенями окисления от +1 до +5. Какие из них реагируют с водным раствором NaOH? Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Запишите формулы кислот, соответствующих образующимся солям (п. 1).

3. Укажите формулы двух несолеобразующих оксидов неметаллов, не содержащих N.

Существуют средние соли оксокислот азота (состоящие из трех элементов), действие HCl на которые приводит к выделению несолеобразующих оксидов. Эти соли могут быть получены действием NH_2OH на этиловые эфиры кислот азота (рассмотренных в п. 2) в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в среде этанола.

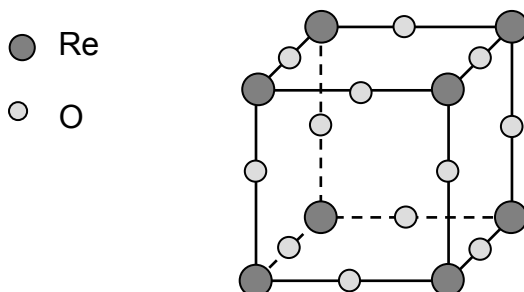
4. Каждая из упомянутых солей содержит два атома азота в своем составе. Составьте уравнения их синтеза, а также взаимодействия с HCl.

5. Изобразите структурные формулы анионов оксокислот (рассмотренных в п. 4).

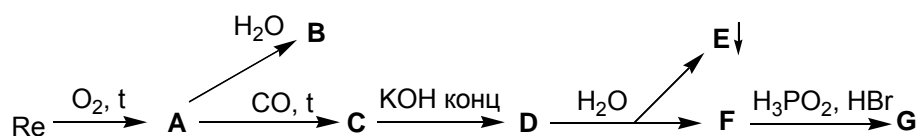
6. Приведите формулы двух оксидов **A** и **B** одного и того же неметалла, первый из которых (**A**) реагирует с водным раствором NaOH, а второй (**B**) – нет, причем **B** выделяется при обработке некоторой кислоты (содержащей лишь этот неметалл, H и O) H_2SO_4 (которая выступает в роли катализатора в этой реакции). Запишите уравнения соответствующих реакций.

Задача 6

При нагревании на воздухе порошок рения сгорает с образованием оксида **A**, который содержит 76.9% металла. Мягкое восстановление **A** оксидом углерода(II) при нагревании позволяет синтезировать другой оксид рения **C**, элементарная ячейка которого показана на рисунке и представляет собой куб со стороной $a = 3.734 \cdot 10^{-10}$ м.



На схеме приведены некоторые превращения соединений рения. Следует отметить, что диамагнитная соль **G** (33.08% Re и 6.95% К по массе), содержит два атома Re на формульную единицу и в её структуре присутствуют связи рений–рений.



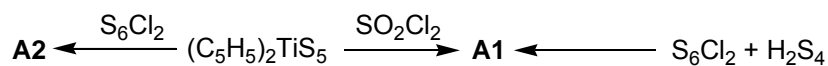
1. Установите формулы веществ **A** – **G** и напишите уравнения упомянутых в условии задачи реакций с участием этих соединений. *Подсказка.* Рений находится в одной подгруппе с марганцем и некоторые свойства этих элементов схожи.
2. Как Вы думаете, кислота **B** является сильной, средней силы или слабой?
3. Рассчитайте теоретическую плотность кристаллического оксида **C**.
4. Определите кратность связи рений–рений в структуре **G** и укажите, какие типы связей (σ , π , δ) реализуются в этом соединении.

Задача 7

Сера – один из немногих химических элементов, способных образовывать длинные полимерные цепочки, состоящие из атомов одного сорта (гомоцепные полимеры).

1. Выберите из списка (Be, C, O, P, Se, Ca, Br) три элемента, атомы которых способны образовывать гомоцепные полимеры.

Устойчивая при н.у. аллотропная модификация серы состоит из циклических молекул S_8 . Известны и другие циклические молекулы серы с размером цикла от S_3 до S_{20} . Ниже даны три схемы синтеза двух различных циклических модификаций серы.

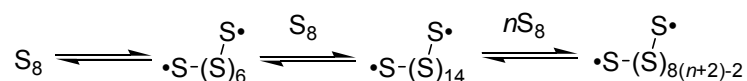


2. Приведите формулы **A1** и **A2**. Запишите уравнения протекающих реакций.
3. Вместо $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ в описанных реакциях можно использовать структурно схожее соединение (соль аммония), содержащее 27.40% Pt и 67.54% S (по массе). Определите его брутто-формулу и координационное число платины.
4. На фазовой диаграмме серы обозначьте фазы β -модификации твердой серы, а также жидкую (ж) и газообразную (г) фазы. Укажите линии, соответствующие процессу сублимации (возгонки).
5. Зависимость давления пара над жидкой серой от температуры:

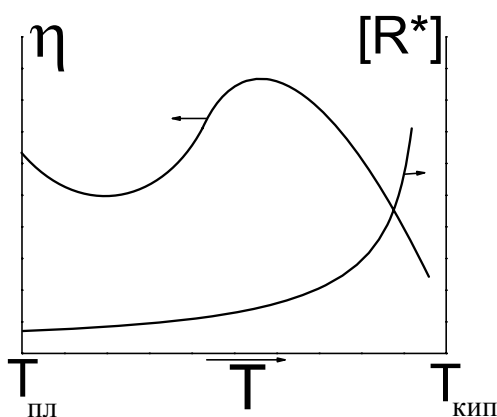
$$\lg P \text{ (Па)} = 16.257 - 5082 / T \text{ (T - абсолютная температура)}.$$

Рассчитайте температуру кипения серы при атмосферном давлении.

При температуре около 433К в жидкой фазе начинается полимеризация серы с образованием длинноцепочечных молекул. На первой стадии процесса из циклических молекул серы образуется активная открытая бирадикальная форма, а затем происходит рост цепи (n – степень полимеризации, $1 - 10^4$):



6. На рисунке приведены зависимости вязкости η расплава серы и концентрации в нем радикалов $[\text{R}^*]$ от температуры. В листе ответов выберите верную зависимость степени полимеризации X серы от температуры.



Задача 8

Основными компонентами нефти являются насыщенные углеводороды и циклоалканы, в небольших количествах в ней присутствуют ароматические углеводороды, тиолы, сульфиды, тиофены и амины. Из бакинских нефтей впервые были выделены *нафтенновые кислоты*, которые применяются для пропитки

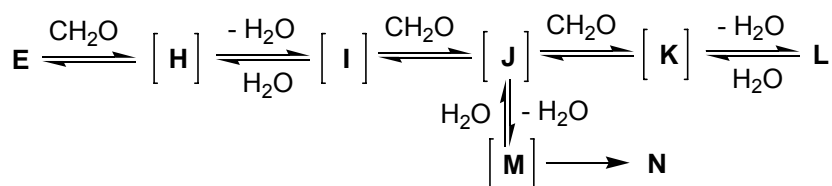
древесины, эмульгирования нефтей, как присадки к топливам, экстрагенты и растворители каучуков. Одна из нафтеновых кислот – одноосновная кислота **A** при ароматизации в присутствии палладия, нанесенного на уголь, образует соединение **B**. Известно, что на нейтрализацию 1 г **A** требуется 8.33 мл 0.500 М раствора КОН, а при обработке **B** подкисленным раствором KMnO_4 при нагревании образуется соединение **C**, имеющее два типа атомов водорода и три типа атомов углерода, а также линейное соединение **D**, на нейтрализацию 1 г которого требуется 17.24 мл 0.500 М раствора КОН. Соединение **C** образуется также, если **B** сначала подвергнуть нагреванию при 300 – 350 °С и только после этого окислять перманганатом калия.

1. Определите структурные формулы **A** – **D**.
2. Напишите уравнение реакции окисления **B**, используя молекулярные формулы.

При нагревании нафтеновых кислот с амином **E** (С 40.0%, Н 13.3%, N 46.7%) получают промышленно важные продукты. Так, при нагревании **A** с **E** в отношении 1 : 1 при 150 – 180 °С образуется соединение **F**, используемое в качестве присадки к дорожным битумам. Если ту же реакцию проводят при 190 – 220°С, продуктом является соединение **G**, применяемое в качестве ингибитора кислотной коррозии.

3. Напишите структурные формулы **E**, **F**, **G**, учитывая, что образование **F** и **G** сопровождается потерей 6.0 и 12.0% массы, соответственно.

Взаимодействие **E** с избытком формальдегида в жидкой фазе дает соединение **L**, в котором имеется 3 типа атомов углерода. Когда реакцию проводят в газовой фазе, образуется **N**, формально являющееся димером **M** и имеющее два типа атомов водорода, два типа атомов углерода и один тип атомов азота:



4. Напишите структурные формулы **L** и **N**, учитывая, что эти соединения не содержат кратных связей.