

## Задача 1

На воздухе в присутствии сероводорода серебро тускнеет, покрываясь пленкой сульфида серебра. Для очистки серебряной монетки от налета сульфида ее положили в сосуд, дно которого выстлано алюминиевой фольгой, а затем налили прокипяченный раствор пищевой соды (20 г в 0.4 л). При этом фольга растворяется, а серебро приобретает свой первоначальный блеск.

Справочные данные:  $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.36$ ,  $pK_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.3$ ;  $pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7$ ,  $pK_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 12.9$ ;  $\beta([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 7.7 \cdot 10^{33}$ ;  $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1.9 \cdot 10^{-33}$ ;  $K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 8 \cdot 10^{-51}$

1. Запишите уравнения реакций, протекающих:

- при образовании сульфида серебра на поверхности серебряной монеты на воздухе,
- при кипячении соды,
- между алюминиевой фольгой и сульфидом серебра в растворе прокипяченной соды.

2. Рассчитайте pH раствора соды после протекания реакции 1b.

3. Рассчитайте минимальную массу алюминиевой фольги, необходимую для очистки серебряной монеты (толщина 2 мм, диаметр 20 мм), если известно, что толщина слоя сульфида 42 нм ( $\rho = 7.317 \text{ г/см}^3$ ).

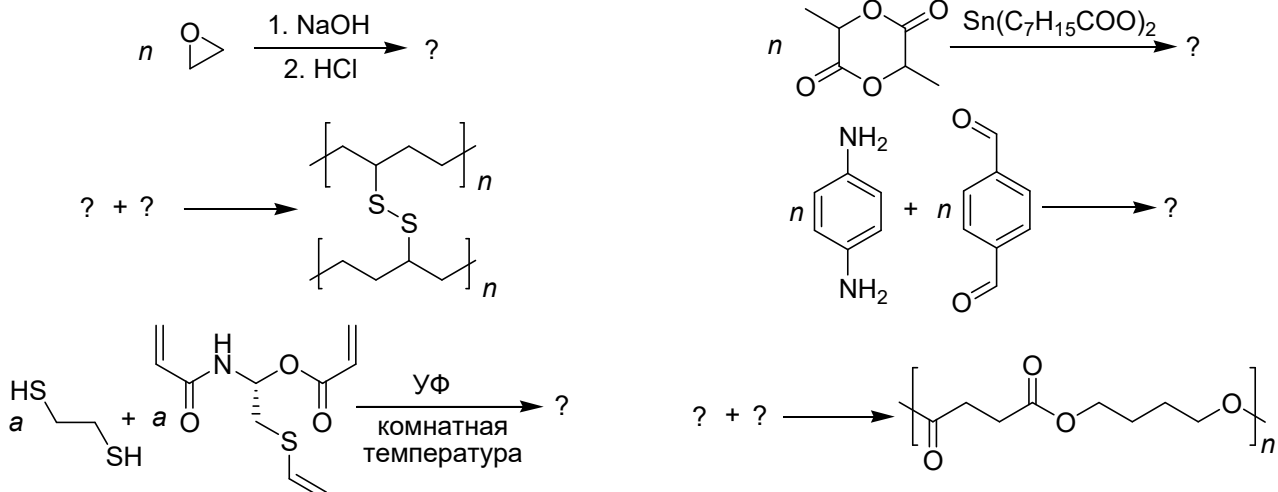
4. Какая доля алюминия, вступившего в реакцию в описанных выше условиях, находится в виде гидроксокомплекса  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ?

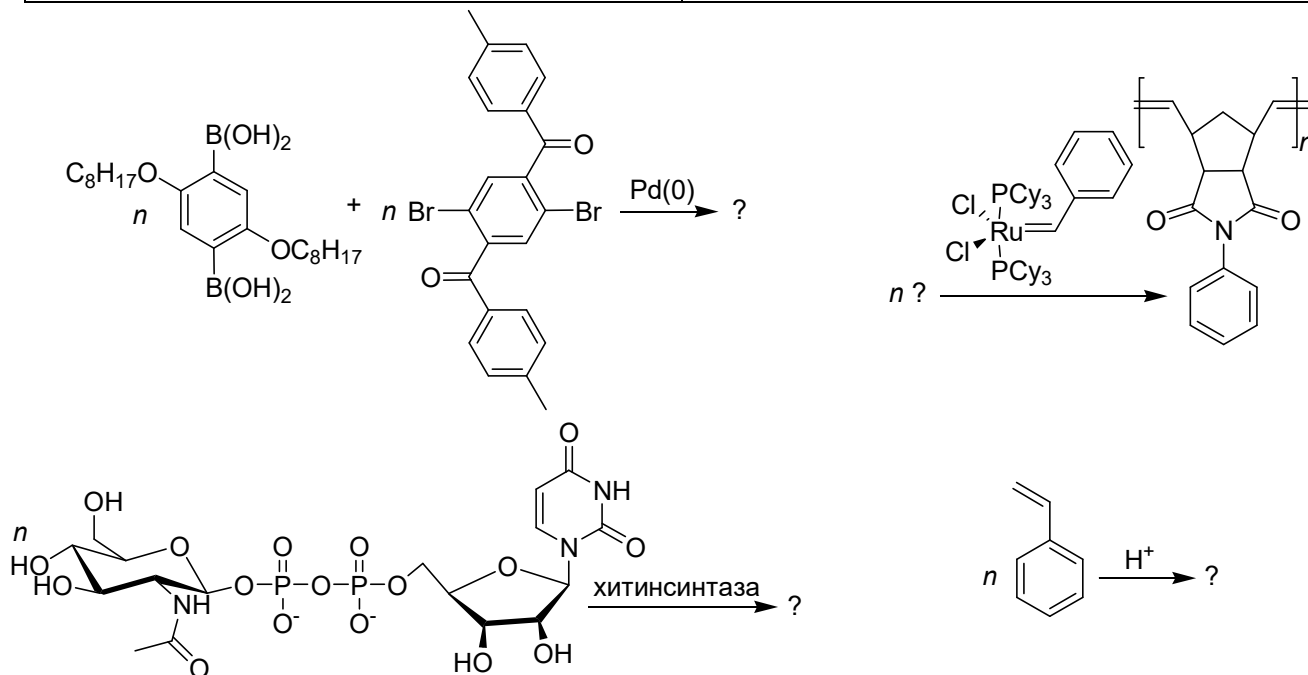
5. Алюминий и серебро в этом способе образуют при контакте гальваническую пару. Какой из металлов при этом является катодом, а какой — анодом? Запишите соответствующие полуреакции.

## Задача 2

Природные и синтетические полимеры исключительно востребованы как в повседневной жизни, так и в биомедицине. Дизайн таких соединений структурно ограничен только воображением исследователя, поскольку многие классические реакции органической химии могут быть положены в основу технологии полимеризации.

1. Ниже приведены 10 примеров реакций полимеризации, в которых пропущены исходное(ые) вещество(а) или продукт(ы). Допишите реакции.

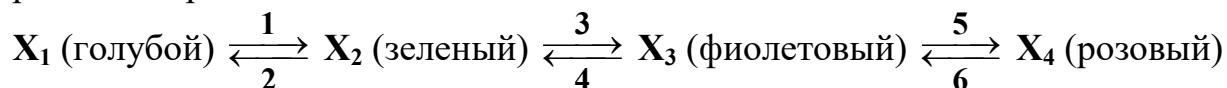




Примечание: связь между звеньями в хитине такая же, как в целлюлозе.

### Задача 3

Минерал **A** использовали в древности для осветления стекла. Какое-то время его считали одним из видов магнитного железняка, хотя он не притягивается магнитом. Впоследствии шведским химиком Шееле в этом минерале был обнаружен новый металл **X**, который может проявлять разные степени окисления. Как следствие этого, растворы соединений данного металла могут иметь различную окраску. Так, соединение **X**<sub>1</sub>, синего цвета, может быть превращено в **X**<sub>2</sub>, обладающее зеленой окраской, которое в дальнейшем можно превратить в **X**<sub>3</sub> фиолетового цвета и затем в **X**<sub>4</sub> розовой окраски.



1. Расшифруйте металл **X**, если его процентное содержание в **A**  $\omega(\text{X}) = 63.22\%$ . Приведите название и состав минерала **A**.
2. Расшифруйте состав соединений **X**<sub>1</sub> – **X**<sub>4</sub>. Массовая доля кислорода в анионах **X**<sub>1</sub> – **X**<sub>3</sub> одинакова.
3. Напишите уравнений реакций 1 – 6.
4. При взаимодействии **X**<sub>4</sub> с гидрофосфатом аммония в аммиачном водном растворе выпадает белый осадок **X**<sub>5</sub>, который при нагревании разлагается с образованием **X**<sub>6</sub>. Приведите строение аниона **X**<sub>6</sub>, уравнения реакций, а также состав образующихся соединений, если массовая доля  $\omega(\text{X})$  в **X**<sub>6</sub> составляет 38.73%.
5. Одним из примеров получения элемента **X** в неустойчивых степенях окисления может служить реакция  $\text{XCl}_2$  с  $\text{LiAlH}_4$  под давлением  $\text{CO}$  с образованием **C**. Приведите состав образующегося соединения, используя правило Сиджвика: в устойчивых комплексных соединениях центральный атом металла окружает себя таким числом лигандов, чтобы число электронов во внешней электронной оболочке было равно 18. Приведите реакцию **C** с  $\text{Cl}_2$  и состав образующегося соединения **D**.

## Задача 4

В связи с пандемией COVID-19 были введены дополнительные санитарно-эпидемиологические требования. Так, в общественные места нельзя было попасть без измерения температуры тела, которую производили с помощью пирометров и тепловизоров. Данные приборы обеспечивают быстрое получение данных, однако их точность значительно ниже контактных термометров, среди которых наиболее широкое распространение получил ртутный. При контакте с объектом измерения объем ртути изменяется за счет теплового расширения по формуле  $V = V_0(1 + \alpha\Delta T)$ , где  $V_0$ ,  $V$ , – начальный и конечный объем Hg,  $\alpha$  – температурный коэффициент объемного расширения,  $\Delta T$  – разность начальной и конечной температур.

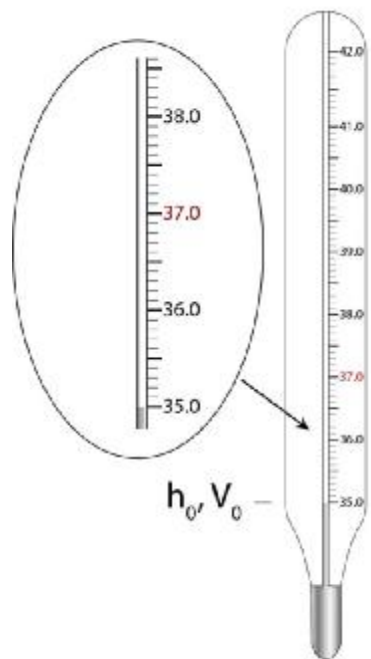


Рис. 1. Ртутный термометр до начала измерений

1. Определите, болен ли человек, если при измерении его температуры ртуть поглотила 115 Дж теплоты. Плотность жидкой ртути  $\rho = 13.55 \text{ г/см}^3$ , теплоемкость  $c = 27.88 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Цена деления шкалы 1 мм (рис. 1), начальная температура ртути  $35.0^\circ\text{C}$ . Сигналом начала болезни является температура  $37.0^\circ\text{C}$ . Диаметр столбика ртути  $d = 1 \text{ мм}$ .

У ртутного термометра имеется ряд недостатков, среди которых сложность его использования в районах с холодным климатом.

2. Исходя из условия равновесия  $\Delta_{\text{пл}}G = 0$ , определите температуру замерзания Hg;  $\Delta_{\text{пл}}H = 2.29 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{пл}}S = 0.034 \text{ Дж/К}$ . Термометр содержит 0.7 г Hg.

3. Используя соотношение  $\delta Q = TdS$ , определите изменение  $\Delta S$  энтропии 0.7 г ртути при повышении температуры от  $T_{\text{н}} = -60$  до  $T_{\text{к}} = +40^\circ\text{C}$ , если  $c(\text{Hg, тв}) = 28.28 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ . Учтите, что искомое изменение складывается из изменений энтропии на трёх

стадиях нагревания. Если вам не удалось ответить на вопрос 2, приведите формулу для расчета  $\Delta S$  с неизвестной температурой плавления.

С целью снижения температуры замерзания применяются амальгамы ртути, получаемые электрохимическим способом.

4. а) Запишите уравнения процессов; б) Определите состав  $\omega(\text{мас. \%})$  амальгамы таллия  $\text{Tl}\cdot n\text{Hg}$ , полученной при электролизе раствора формиата таллия в течение 5 мин током силой 0.73 А с использованием ртутного катода массой 5 г; с) Определите плотность газов, выделившихся на аноде при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $p = 1 \text{ атм}$ .

Главным недостатком ртутных термометров является высокая токсичность Hg, которая может привести к отравлению разлитой ртутью. Для удаления мелких капель ртути применяют раствор перманганата калия с соляной кислотой или разбавленный раствор хлорида железа (III).

5. Напишите уравнения упомянутых реакций.

Физические константы:  $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ , постоянная Фарадея  $F = 96\,485 \text{ Кл/моль}$ .

### Задача 5

Уксусная кислота ( $K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$ ) часто используется как консервант, который способствует созданию кислой среды и препятствует размножению в анаэробных условиях спор ботулизма, которые могут случайно попасть в состав консервов с частицами почвы. При  $\text{pH} < 4.6$  размножения спор ботулизма не происходит и токсин не вырабатывается. В бытовых условиях в качестве приправы и для консервирования чаще всего используют столовый уксус, представляющий собой 9% водный раствор (плотность  $1011.0 \text{ г/дм}^3$ ), либо уксусную эссенцию, представляющую собой 70% водный раствор (плотность  $1068.5 \text{ г/дм}^3$ ) уксусной кислоты.

1. При  $20^\circ\text{C}$  на столе стоят два стеклянных цилиндра объемом  $250 \text{ см}^3$ , в каждом из которых содержится по  $200 \text{ см}^3$  70% и 86% водных растворов уксусной кислоты соответственно. Как можно определить, какой раствор содержится в каждом из цилиндров, если провести химический анализ возможности нет, но есть справочные данные?

2. Какой объем 9% уксуса следует взять для приготовления  $12.0 \text{ дм}^3$  маринада для консервирования грибов, имеющего  $\text{pH} = 3.5$ ?

3. Юный химик ошибся в расчетах и приготовил маринад, величина  $\text{pH}$  которого равна 2.5. Рассчитайте массу питьевой соды, которую следует добавить к  $12.0 \text{ дм}^3$  такого маринада, чтобы повысить его  $\text{pH}$  до 3.5 (при расчетах примите, что объем раствора и его плотность не изменяются при добавлении соды).

В быту уксус также используется при выпечке кондитерских изделий из бездрожжевого теста. Для придания кондитерским изделиям «пышности» используют питьевую соду, которую предварительно «гасят» – добавляют небольшое количество уксуса и только потом полученную смесь (разрыхлитель) добавляют в тесто. Количество уксуса должно быть строго определенным (примерно на чайную ложку соды – столько же уксуса), поскольку избыток питьевой соды в кондитерском изделии очень сильно ухудшает его качество (придает «металлический» вкус) из-за образования карбоната натрия при нагревании во время выпечки.

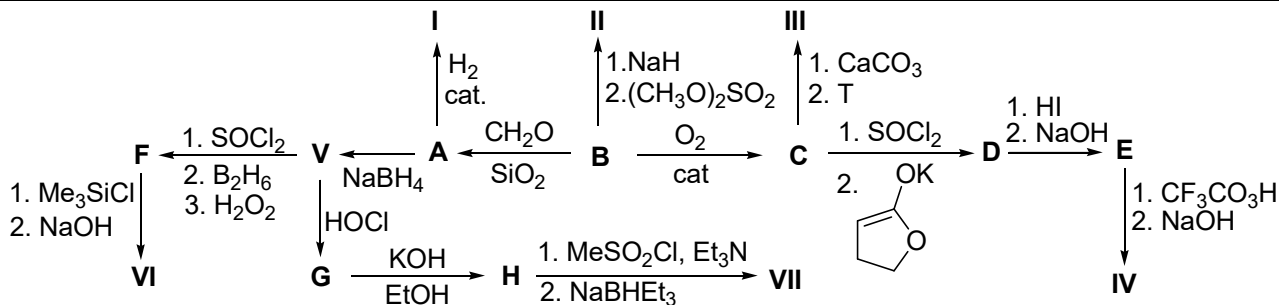
4. Приведите уравнения химической реакции (протекающей в процессе выпечки), в которой благодаря не газообразному при н.у. продукту которой становится возможным последующее увеличение объема (пышности) теста на основе муки, воды, сахара и соли.

5. Рассчитайте максимальный объем (н.у.) углекислого газа, который может выделиться в процессе выпечки теста, в которое добавили разрыхлитель, состоящий из 1 чайной ложки (5.0 г) питьевой соды и 1 чайной ложки ( $5.0 \text{ см}^3$ ) 9%-ного уксуса.

### Задача 6

Термин «химическое строение» впервые ввёл А.М. Бутлеров 19 сентября 1861 года в докладе «О химическом строении веществ» Съезда немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере. Одним из экспериментальных подтверждений этой теории был синтез изомерных бутанолов, которые при одинаковом составе обладали разными физическими и химическими свойствами. В данной задаче предлагается «синтезировать» все изомерные вещества  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  и «измерить» ряд их свойств.

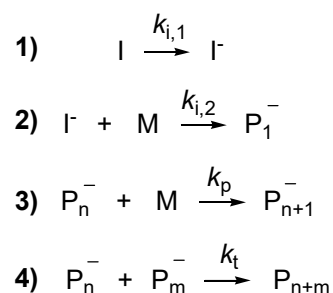
1. Приведите структуры всех изомеров  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  с учетом стереохимии.



- Расшифруйте соединения А – Н. Приведите соответствие в столбце между соединениями I – VII и арабскими числами в бланке ответов.
- Для каждого соединения 1 – 8 определите, в каком промежутке находится их температура кипения:  $< 25^\circ\text{C}$  (a),  $25 - 60^\circ\text{C}$  (b),  $> 60^\circ\text{C}$  (c). В бланке ответов достаточно в столбце  $T_{\text{кип}}$  указать диапазон.
- Для каждого соединения определите количество сигналов в  $^1\text{H}$  NMR спектре.

### Задача 7

Цепная анионная полимеризация включает стадии иницирования (1 и 2), роста цепи (3) и обрыва цепи (4). В приведенных схемах I, M,  $P_i$  – молекулы инициатора, мономера и полимера со степенью полимеризации  $i$ , а  $\Gamma$  и  $P_i^-$  – частицы инициатора и полимера, содержащие активный в полимеризации реакционный центр (анион); символы над стрелками – обозначения соответствующих констант скорости.

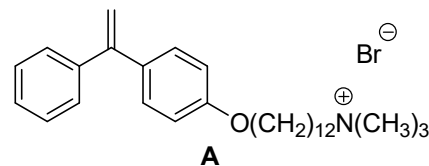


Если константы скорости приведенных стадий соотносятся как  $k_t \ll k_p = k_{i,2} \ll k_{i,1}$  и активность мономера не зависит от того, к какой анионной частице он присоединяется, в результате полимеризации образуется практически монодисперсный (состоящий из молекул одинаковой молекулярной массы) полимер.

1. Запишите выражение для зависимости концентрации мономера от времени при начальной концентрации мономера  $[\text{M}]_0$  и инициатора  $[\text{I}]_0$  и выполнении перечисленных выше предположений.

2. Изобразите зависимости средней степени полимеризации полимера  $p$  в описанной системе от конверсии мономера  $q$  и времени  $t$ .

Для получения нанокомпозитного материала соединение А (0.52 г) перемешивали с водной суспензией 1.00 г натриевой формы монтмориллонита **MontONa** до установления равновесия. **MontONa** – минерал класса алюмосиликатных глин, обменная емкость 0.92 мэкв/г (эквивалент соответствует одному моль кислотных обменных центров в натриевой форме).



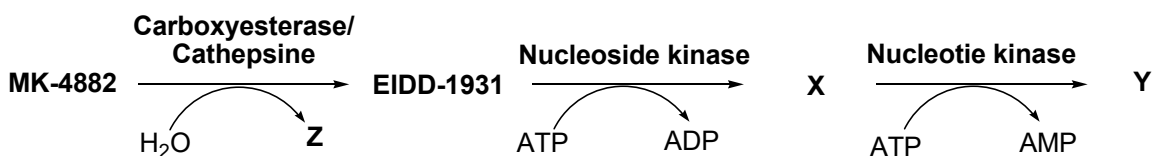
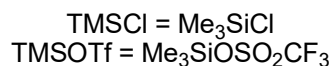
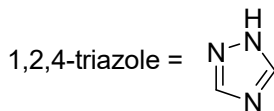
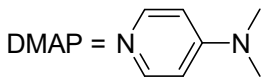
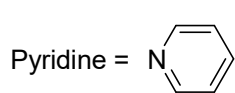
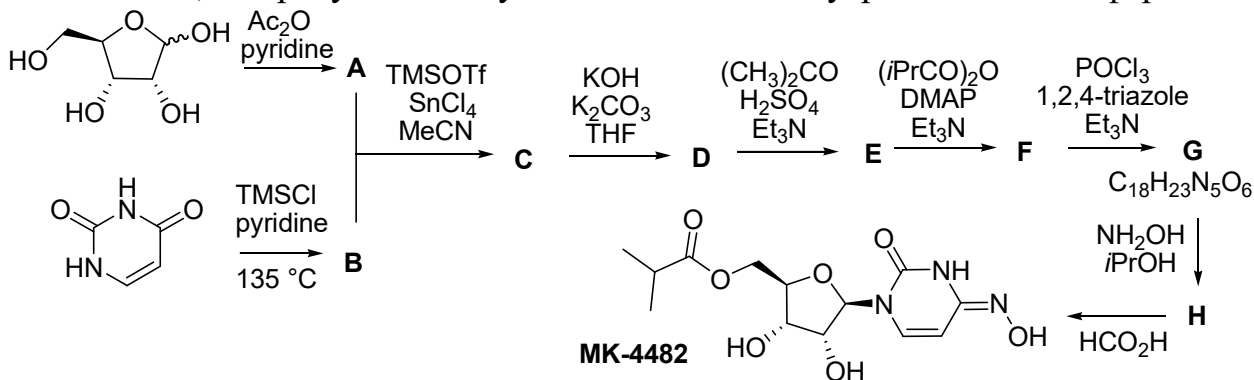
После высушивания было выделено 1.20 г модифицированного монтмориллонита **MontOI**, к которому затем добавили бензольный раствор *втор*-бутиллития, выдержали до достижения равновесия и отделили избыток низкомолекулярных веществ фильтрованием и промыванием бензолом. Полученный инициатор **MontOI\*** смешали с бензольным раствором 25 г стирола, провели полимеризацию до конверсии мономера 85%, а затем прекратили добавлением избытка метанола, при этом был получен продукт **MontOP** (нанокомпозитный материал из неорганических наночастиц и полимера **P**).

3. а) Запишите уравнение реакции между **MontONa** и **A** и рассчитайте константу равновесия этой реакции. б) Запишите уравнение реакции между **MontOI** и втор-бутиллитием. При написании уравнений используйте обозначение **MontO** для неизменяющейся части монтмориллонита.
4. Определите массовую долю монтмориллонита в полученном композите и изобразите структуру полученных макромолекул **P** с учетом степени полимеризации и концевых групп.

## Задача 8

*«Если у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку вперед больше, чем десяток университетов»  
Фридрих Энгельс*

Разработка нового лекарства в среднем занимает около 20 лет и стоит более 1 миллиарда долларов. Однако чрезвычайные ситуации, такие как вспышка пандемии SARS-CoV-2, значительно сокращают время этого процесса. **МК-4482** – это рибонуклеозид, который в настоящее время проходит клинические испытания для лечения COVID-19. Первоначально он рассматривался как лекарство от гриппа из-за его удобной пероральной дозировки, однако был легко перенаправлен в область COVID-19 из-за сходства между этими двумя вирусами. Первоначальный синтез **МК-4482** был основан на классических подходах органического синтеза, а общий выход составлял <10%. **МК-4482** является пролекарством и его активная форма это **EIDD-1931**. Однако **МК-4482** проникает в инфицированные клетки более эффективно, чем **EIDD-1931**, но требует последующей активации внутриклеточными ферментами.



1. Расшифруйте соединения **A** – **H** и схему активации **МК-4482**.

**EIDD-1931** существует в своей таутомерной форме, которая имитирует 2 основных нуклеозида в синтезе вирусной РНК. Это приводит к ошибочному спариванию оснований, препятствующему репликации вируса.

2. Нарисуйте две таутомерные формы **EIDD-1931** и нарисуйте правильные структуры комплементарных пар таутомеров с гуанозином и аденозином.