

Неорганическая химия

Автор – А.И.Жиров

Металлический литий имеет кубическую решетку при комнатной температуре с $a = 351,00$ пм (α -Li). При 77 К происходит фазовый переход и параметр новой решетки составляет 437,9 пм (β -Li).

1. Определите тип решетки α -Li, если плотность металлического лития составляет 534 кг/м^3 (293 К).
2. Определите атомный (металлический) радиус лития (пм).
3. Определите координационное число лития в α -Li.
4. Попробуйте оценить температурный коэффициент линейного расширения для металлического лития (K^{-1}).
5. Определите угол дифракционного максимума рефлекса **111** для металлического α -Li, при использовании излучения **Mo K $_{\alpha}$** $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$.

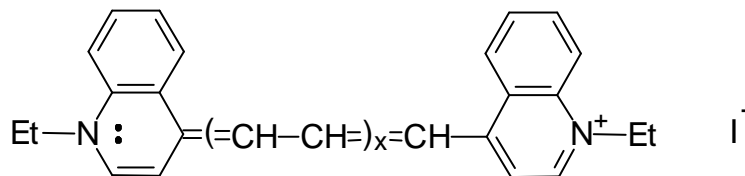
Аналитическая химия

Бесцветный реагент НА ($pK_a = 8.00$) образует с ионами Cu^{2+} и Ni^{2+} окрашенные соединения CuA^+ ($\beta = 1 \times 10^8$, $\varepsilon = 5 \times 10^3$) и NiA^+ ($\beta = 1 \times 10^3$, $\varepsilon = 2.5 \times 10^2$). Для спектрофотометрического определения меди аликвоту анализируемого раствора (который может содержать $(1-10) \times 10^{-5}$ М Cu и до 1×10^{-3} М Ni) помещают в мерную колбу объемом 25 мл, добавляют буферный раствор для установления необходимого значения pH, 1 мл 0.5 М раствора НА, разбавляют водой до метки и фотометрируют. Какое значение pH следует установить в фотометрируемом растворе, чтобы систематическая погрешность определения меди не превысила 5%?

Строение молекул

Автор – В.В.Еремин

Молекулы полиметиновых красителей вида



содержат сопряженную систему двойных связей. Спектры поглощения этих веществ определяются переходами между различными уровнями энергии π -электронов. Для анализа спектров используют простую модель, в которой молекула представляется одномерным ящиком с бесконечно высокими стенками, а π -электроны движутся свободно внутри этого ящика. Энергия электронных орбиталей в таком ящике описывается формулой:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2},$$

где h – постоянная Планка ($h = 6.62 \times 10^{-34}$ Дж·сек); n – главное квантовое число (номер орбитали), $n = 1, 2, 3, \dots$; m – масса электрона ($m = 9.11 \times 10^{-31}$ кг), L – длина ящика, которая принимается равной расстоянию между атомами азота:

$$L = b \cdot l + \gamma,$$

где b – число связей в цепи между атомами азота, l – средняя длина связи в сопряженной системе, γ – поправочный параметр, который учитывает распространение π -электронной системы за пределы концевых атомов азота. Предполагается, что l и γ одинаковы для всех молекул данного ряда.

1) Для заданного x определите число π -электронов в сопряженной системе связей между атомами азота, общее число связей b и число занятых орбиталей N в основном состоянии молекулы.

2) Максимальной длине волны λ_{max} в спектре (минимальной энергии перехода) соответствует переход электрона с высшей занятой орбитали основного состояния на низшую вакантную орбиталь. Получите общее выражение для λ_{max} при заданном x .

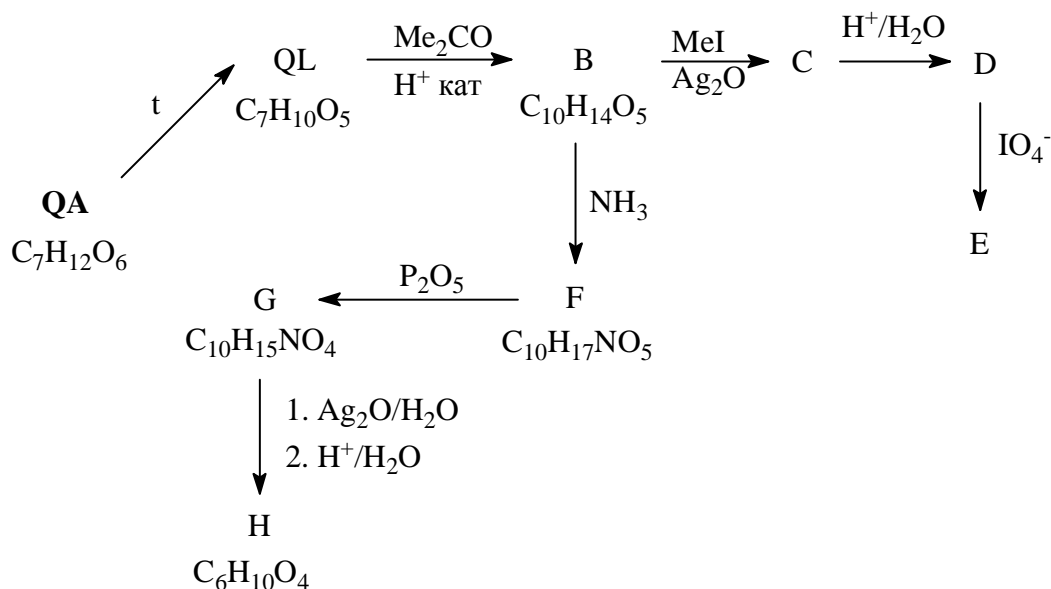
3) Определите среднюю длину связи в сопряженных системах и значение поправочного параметра γ , если для первых двух молекул данного ряда $\lambda_{\text{max}} = 592.2$ нм и 706.0 нм, соответственно.

4) Определите формулу красителя, для которого одна из линий в видимой части спектра соответствует длине волны $\lambda = 440.9$ нм.

Органическая химия

Автор – А.В.Чепраков

Природная D-(-)-хинная кислота (**QA**) (удельное вращение -44° в водном растворе) расщепляется периодатом с образованием лимонной кислоты. При нагревании с серной кислотой в присутствии окислителей дает хинон (отсюда и название “хинон”) **QA** вступает в следующие реакции



Вещество **E** представляет собой **O**-метиллимонную кислоту.

Вещество **H** является оптически активным кетоном, который расщепляется периодатом с образованием ацетондикарбоновой кислоты. Исчерпывающее метилирование **H** действием избытка иодистого метила в присутствии оксида серебра дает вещество **I** ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$), не дающее пробы на активный водород с метилмагниййодидом. Окисление **I** хромовой кислотой дает смесь двух кислот **L** и **M**.

Вопросы:

1. Расшифруйте схемы реакций, используя стереохимические формулы там, где необходимо.
2. Определите относительную конфигурацию хинной кислоты. Напишите ее конформационную формулу.
3. Приведите название вещества **E** по номенклатуре IUPAC.
4. Кислоты **L** и **M** являются производными известных углеводов – D-глюкозы и D-галактозы [пояснение: (галактоза отличается от глюкозы конфигурацией атома 4). Двухосновные кислоты, продукты окисления альдоз по обоим концевым группам называются *аровыми* кислотами. Префикс *дезоксид* означает отсутствие гидроксигруппы на соответствующем атоме углерода.] Кислота **L** является 2-дезоксид-3*O*,4*O*,5*O*-триметил-D-глюкоаровой кислотой, а кислота **M** - 2-дезоксид-3*O*,4*O*,5*O*-триметил-D-галактаровой кислотой

Напишите проекционные формулы Фишера для **L** и **M**.

Установите абсолютную конфигурацию хинной кислоты.

Что может означать буква **D** в названии D-хинной кислоты?

Физическая химия

Автор – В.В.Еремин

Для аргона известны второй и третий вириальные коэффициенты при $T = 273$ К: $B_2 = -21.7$ см³·моль⁻¹, $B_3 = 1200$ см⁶·моль⁻². Предположим, что аргон описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

1. Определите параметры a и b (с размерностью) в уравнении состояния.
2. Рассчитайте фактор сжатия и молярный объем аргона при $p = 100$ бар и $T = 250$ К.
3. Определите положение критической точки на фазовой диаграмме аргона.
4. На одном графике изобразите (качественно) изотермы аргона при температурах $T_1 = 80$ К, $T_2 = 120$ К, $T_3 = 160$ К.
5. Имеются три уравнения состояния реальных газов (для одного моля):

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} \right), \quad p = \frac{RT}{V-b}, \quad p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$$

Выберите уравнение состояния, которое приводит к критическому поведению, и определите критическую температуру, давление, объем и фактор сжатия.

Радиохимия

Автор – С.С.Бердонос

Во сколько раз возрастет активность препарата тория-232, предварительно очищенного от всех продуктов распада, после установления равновесия во всем радиоактивном ряду этого материнского радионуклида? Конечный продукт распада тория-232 – свинец-208.