

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача 1.**

Через 100,0 г 10% водного раствора соли при перемешивании пропускали газ. Через определенные промежутки времени отбирали пробы раствора. К отобранной пробе добавляли 10 мл 5 М раствора иодида калия и полученный раствор титровали 0,1 М раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания (индикатор – крахмал). Полученные результаты приведены в таблице.

№ пробы	Время отбора пробы, мин	Масса раствора перед отбором пробы, г	Масса пробы, г	Объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл	Окраска раствора пробы
1	5	100,534	1,000	1,50	коричневая
2	10	100,068	1,000	3,01	
3	15	98,402	1,000	2,54	
4	18	93,365	1,000	0,74	Св.-коричневая
5	25	92,936	1,000	3,01	
6	35	96,827	1,000	9,04	Оранжевая
7	50	99,340	1,000	15,06	
8	70	100,476	1,000	21,08	Желтая

Определите:

1. Какой газ пропускался через раствор?
2. Какое вещество могло содержаться в исходном растворе?
3. Скорость пропускания газа (моль/час).
4. Какие соединения могли образовываться в процессе пропускания газа через раствор? (Напишите уравнения реакций).

Задача 2.

Среди продуктов обработки водной суспензии природного минерала **A** раствором кислоты **X** обнаружены только бинарное вещество **B** и газ **C**, являющийся одним из соединений, выделяемых растениями.

Термическое разложение **B**, в зависимости от условий, приводит к различным веществам:

№ эксперимента	I	II	III	IV
Твердый продукт	D	E	F	Y
Условия реакции	$p(\text{N}_2) = 250 \text{ атм,}$ 500°C	декалин, 130°C , ток Ag	запаянная ампула, 800°C	120° , вакуумированная ампула
Потеря массы, %	25,3	29,6	33,8	38,0

- Черный порошок **Y** представляет собой чрезвычайно активный металл.
- Помимо индивидуальных соединений **D – F** и металла **Y** во всех четырех экспериментах образуется азот.
- Среди продуктов взаимодействия **D**, **E** и **F** с водой обнаружены газ **J** и вещество **K**, мольное соотношение которых не зависит от исходного соединения.

1. Определите все неизвестные вещества, напишите уравнения проведенных реакций, ответ подтвердите расчетом.
2. Связано ли с деятельностью живых организмов происхождение минерала **A** или нет? Обоснуйте ответ.
3. Возможно ли получение других простых веществ для элементов той же подгруппы, что и **Y** в условиях IV эксперимента. Обоснуйте свой ответ.
4. Напишите уравнение реакции растворения металлической меди в безводной **X**.

5. Постройте график зависимости массы осадка (z) от количества вещества **C** (моль) в интервале $[0;1,5]$ моль **C**, если в лаборатории использовался 1,00 л 0.5 М **K**.

Задача 3.

Действие металлического натрия на натриевую соль **X**, содержащую кислород, описано в некоторых практических руководствах по неорганическому синтезу в качестве способа получения вещества **E**. Известно, что в ходе синтеза **E** в реакционной смеси могут присутствовать в значительных количествах стабильные при комнатной температуре вещества **A-D**.

Информация об условиях возникновения соединений **A-E** в ходе синтеза, а также об их составе приведена в таблице:

Вещество	A	B	C	D	E
$k = n(\text{Na}) : n(\text{X})$	$0 < k < 2$ (1:1) ¹	$0 < k < 3$ (2:1)	$3 < k < 4$ (3:1)	$4 < k < 5$ (4:1)	$1 < k < 5$ (5:1)
$\omega(\text{Na}) \%$	46.9	33.3	50.0	43.4	88.5
$\omega(\text{O}) \%$	43,5	46,4	34,8	30,2	11,5

Взаимодействие разбавленной соляной кислоты при 0⁰C с веществами **A**, **E** протекает без видимых изменений, с веществом **B** – образуется окрашенная жидкость **F**, а в случае **C** и **D** – выделяются бесцветные газы **G** и **H**, соответственно.

Каждое из веществ **A-H** содержит не более *трех* элементов.

1. Определите состав **A-H** и **X**, ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнения проведенных реакций.
2. Предложите строение анионов **A-D**. Для **C** и **D** представьте наиболее стабильные структуры изомерных анионов: конформационного **C** и геометрического **D**.
3. Предложите по одному способу получения двух из веществ **A-D** на ваш выбор, с указанием условий проведения реакций, исходя из **X**.
4. Приведите формулу продукта взаимодействия $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и **G**, содержащего максимальное количество молекул **G**, координированных с атомом Fe.
5. Газ **G** в твердом состоянии представляет собой димер, имеющий плоское циклическое строение и обладающий дипольным моментом. Изобразите структуру **G** в твердом состоянии.

¹ В скобках указано соотношение реагентов, при котором соответствующий продукт образуется в наибольшем количестве.

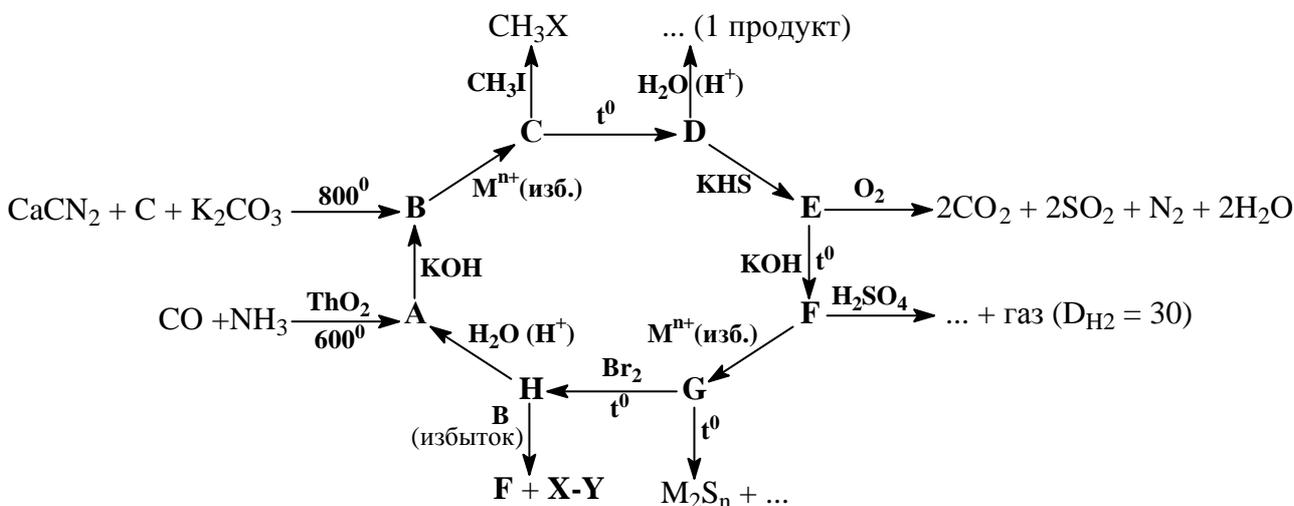
Задача 4.

Азид и иодат серебра относятся к малорастворимым солям: произведение растворимости первой из них $10^{-8,54}$, второй $10^{-7,52}$. Константы кислотности азидоводородной и иодноватой кислот равны, соответственно $10^{-4,72}$ и $10^{-0,79}$.

1. Приведите структурные формулы (структуры Льюиса) азид- и иодат-ионов, укажите их геометрию.
2. Какие растворы называются насыщенными? Какие равновесия устанавливаются в насыщенных растворах азида и иодата серебра? Приведите уравнения соответствующих реакций с указанием констант равновесий.
3. Растворимость подобных солей существенно зависит от pH среды. Почему?
4. При какой величине pH растворимости этих двух солей одинаковы? Рассчитайте значение растворимости при найденной Вами величине pH.
5. Рассчитайте растворимость азида серебра в воде с учетом равновесий из п.2 (протонизом ионов серебра пренебрегите). Чему равна величина pH насыщенного раствора азида серебра?
6. Для иодноватой кислоты оцените силу кислоты по правилу Полинга (в форме рК). Рассчитайте экспериментальное значение рК из приведенных данных. Сравните полученные значения, объясните возможные причины их отличия.

Задача 5.

На приведенной ниже схеме представлены превращения веществ **A-H**; вещества **A-D** и **F-H** содержат в своем составе устойчивые структурные фрагменты **X** или **Y**.



1. Определите состав зашифрованных соединений **A-N**. Напишите уравнения всех реакций.
2. Предложите 2-3 примера ионов металлов M^{n+} , пригодных для использования в указанных превращениях. Ответ обоснуйте.
3. Взаимодействие CH_3I как с **B**, так и с **C**, приводит к продуктам одинакового качественного и количественного состава, но различного строения. Объясните образование различных продуктов, приведите структурные (графические) формулы этих продуктов.
4. Почему анион Y^- менее ядовит по сравнению с X^- ?

Задача 6.

Большой ряд бинарных химических соединений может быть получен при сливании растворов простых веществ в одном и том же растворителе. Соединения могут кристаллизоваться из раствора при стоянии, либо выделяться при испарении растворителя. Другим путем синтеза может быть сплавление простых веществ, но таким путем часто образуются смеси. Еще одним из возможных путей синтеза – нагревание смесей бинарных соединений. Состав и некоторые свойства соединений представлены в таблице.

№	Содержание А, %	Число связей А-А	Число связей А-В	Окраска	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{кип.}, ^\circ C$	Растворимость, г/100 г растворителя	$d, г/см^3$
1	79,43	5	2					
2	65,88	4	4					
3	56,29	3	6	жел.зел.	174	408	100	2,03
4	49,13	2	8	желтая	230 (р)			2,22
5	43,59	2	9	т.желт.	170		0,5	2,17
6	35,56	1	12	ор.жел.	308	523	0,029	2,19
7	27,87	0	16	желт.	288	514	0,222	2,09

1. Определите, какие элементы входят в состав соединений 1 – 7?
2. Определите состав соединений 1 – 7.
3. Нарисуйте строение соединения 1. Возможны ли для него изомеры?
4. Соединение 2 может иметь два изомера. Изобразите их строение. Какой из изомеров является более полярным?

5. Сколько изомеров может быть у соединения 3 при указанном наборе связей? Изобразите рисунки их строения.
6. Для какого растворителя приведены данные в таблице (формула и название)?
7. Одно из соединений (1 – 7) было получено впервые еще в XIX веке из растворов простых веществ. Какое это соединение? Напишите реакцию его получения.
8. Напишите уравнение реакции соединения 7 с хлором. Предскажите агрегатное состояние совместно собранных продуктов реакции.
9. Какие еще соединения могли бы образоваться в этой системе? Напишите их формулы.

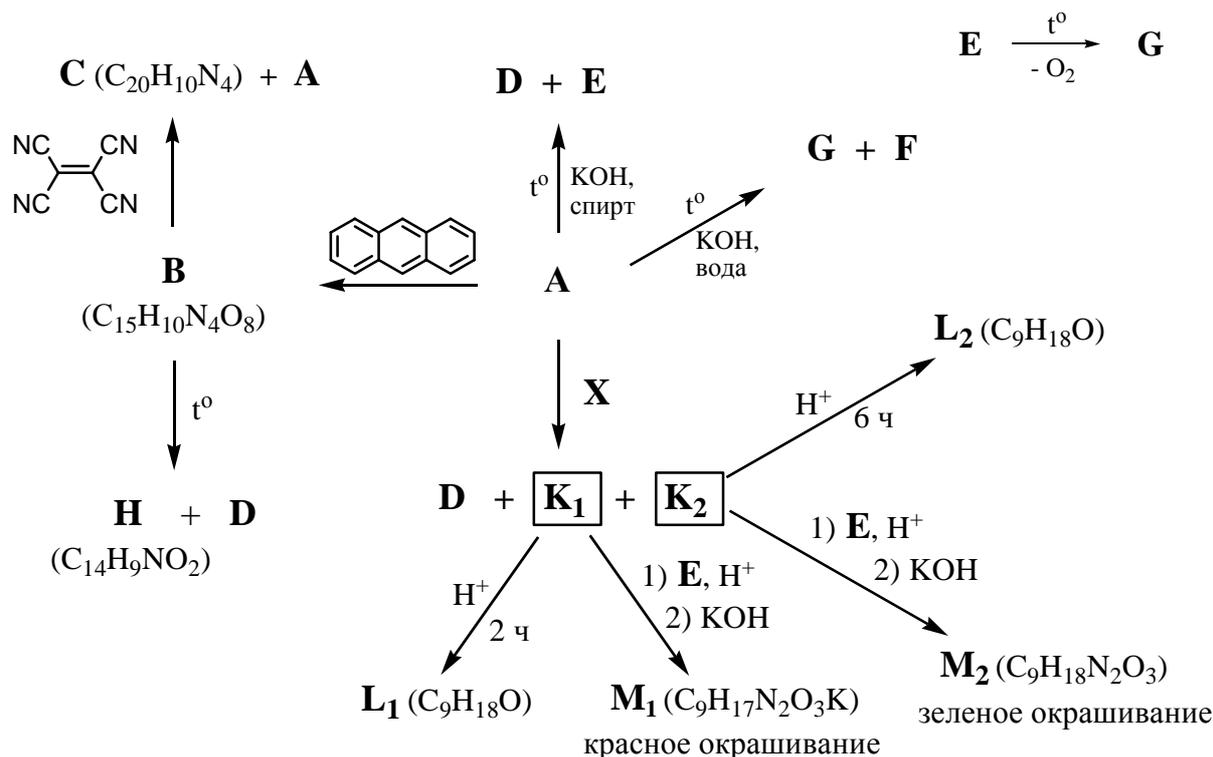
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

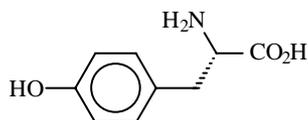
«... ни сна, ни отдыха измученной душе ...»

Ария из оперы Бородина «Князь Игорь»

Алканы – малореакционноспособные соединения, которые вступают, однако, в реакции свободнорадикального замещения с некоторыми веществами, в том числе с бесцветной жидкостью **A**. Некоторые превращения **A** и продуктов его реакции с алканом **X** представлены на схеме:



- **K₁** и **K₂** – изомеры, образующиеся в ходе реакции между **A** и **X**.
- Появление характерной окраски при образовании **M₁** и **M₂** позволяет судить о характере заместителя, связанного с функциональной группой у **K₁**, **K₂** и их гомологов.
- Жидкость **A**, продукт действия избытка нитрующей смеси на уксусный ангидрид, используется в биохимии для модификации аминокислоты тирозина (Tyr):



Tyr

Продукт реакции **A** с Tyr обладает желтой окраской, аналогичной той, которая появляется на коже рук при неосторожной работе с азотной кислотой без резиновых перчаток.

- Иногда **A** используется для разделения оптических изомеров ароматических углеводов, поскольку сравнительно легко образует с ними малоустойчивые комплексы.

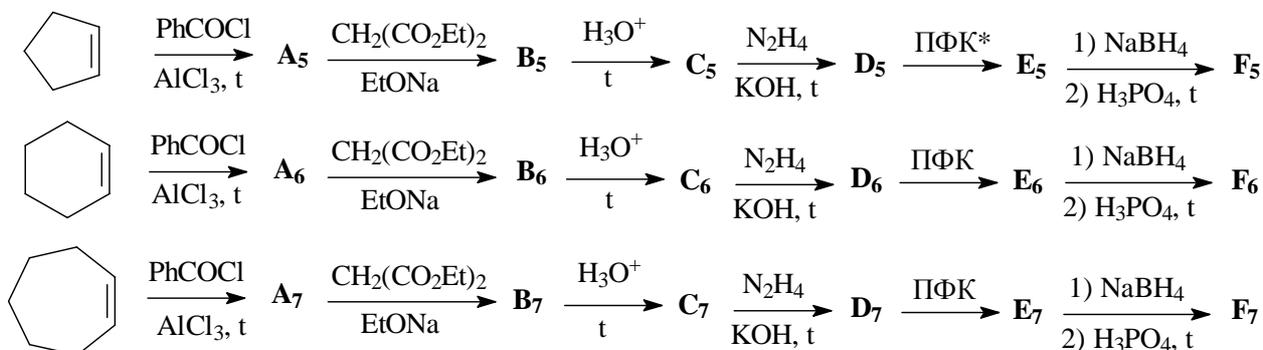
1. Определите структуры всех неизвестных веществ, представленных на схеме.
2. Что можно сказать о структуре гомолога соединений **K₁** и **K₂** на основании того факта, что он не дает окрашивания в условиях образования **M₁** и **M₂**?
3. Приведите структуры мезомерных форм продукта взаимодействия Туг с **A**, укажите, какая из этих форм ответственна за окраску этого соединения.
4. Приведите структурную формулу какого-либо оптически активного ароматического углеводорода, не содержащего насыщенных атомов углерода.

Задача 2.

*У старинушки три сына:
Старший умный был детина,
Средний сын и так и сяк,
Младший вовсе был дурак.*

П.П.Ершов «Конек-горбунок»

Обычно гомологи, отличающиеся только одной или двумя CH_2 -группами, не связанными напрямую с функциональными группами, одинаково реагируют с различными реагентами. Однако иногда незначительные казались бы изменения структуры приводят к существенному различию в химических свойствах соединений. Ниже приведена схема реакций, в которые вступили три простых циклоалкена: циклопентен, циклогексен и циклогептен.



*ПФК – полифосфорная кислота

Обработка **F₅-F₇** N-бромсукцинимидом в каждом случае приводит к смеси трех монобромпроизводных. В то же время одно из соединений **F** при нагревании с платиной в присутствии воздуха образует углеводород **G**, окрашенный в синий цвет; другое в тех же условиях превращается в бесцветное соединение **H**, а третье вообще не реагирует.

1. Определите структуры соединений **A-H**.
2. Рассчитайте разницу в процентном содержании брома в дибромидах, полученных при добавлении брома к соединениям **G** и **H**.

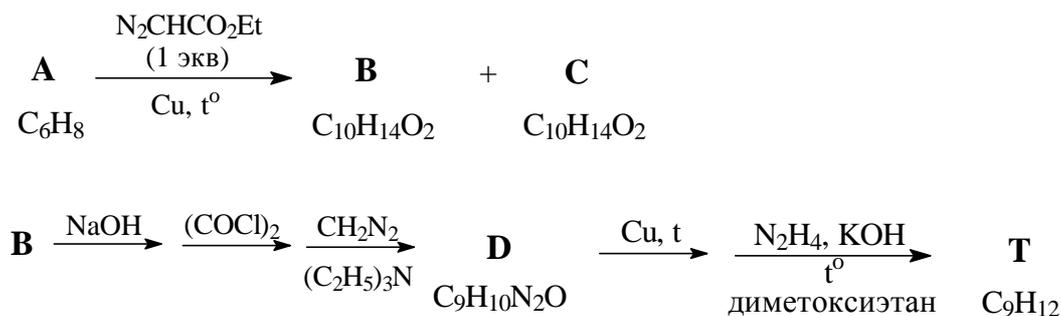
3. Можно ли получить продукты **E**, если соединения **C** обработать сперва полифосфорной кислотой, а потом гидразином? Аргументируйте свой ответ схемами соответствующих реакций.

Задача 3.

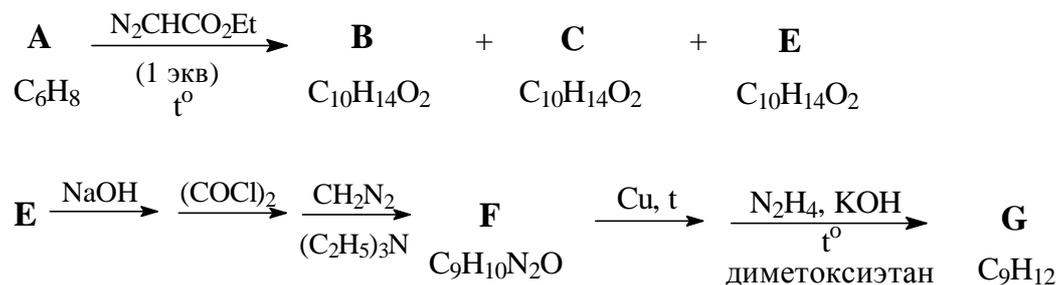
*Красота – не прихоть полубога,
А хищный глазомер простого столяра
О.Э. Манделштам*

Во второй половине 20 в. большое внимание уделялось так называемым каркасным углеводородам (в качестве примера можно привести кубан, имеющий форму правильного куба, или адамантан). Их сложная трехмерная структура, с одной стороны, приводила к появлению необычных химических и физических свойств таких молекул, а с другой накладывала серьезные требования к искусству химика-синтетика.

Синтез одного из представителей каркасных углеводородов – триастерана (**T**) – был осуществлен в 1965 г. по схеме:



Если первую стадию проводить в отсутствие меди, кроме **B** и **C** образуется также изомерное им соединение **E**, которое в условиях, использовавшихся для синтеза триастерана, превращается в продукт **G**.



При нагревании с пятикратным избытком **A** в запаянной ампуле в присутствии платины при 250°C **T** с невысоким выходом превращается в смесь веществ **H**, **I** и **J**. Нагревание в тех же условиях **G** приводит к его неполной трансформации в смесь **J**, **K**, **L** и **M**. Контрольные эксперименты показывают, что в указанных условиях **H** является предшественником изомеров **I** и **J**, а **K** – изомеров **J**, **L** и **M**.

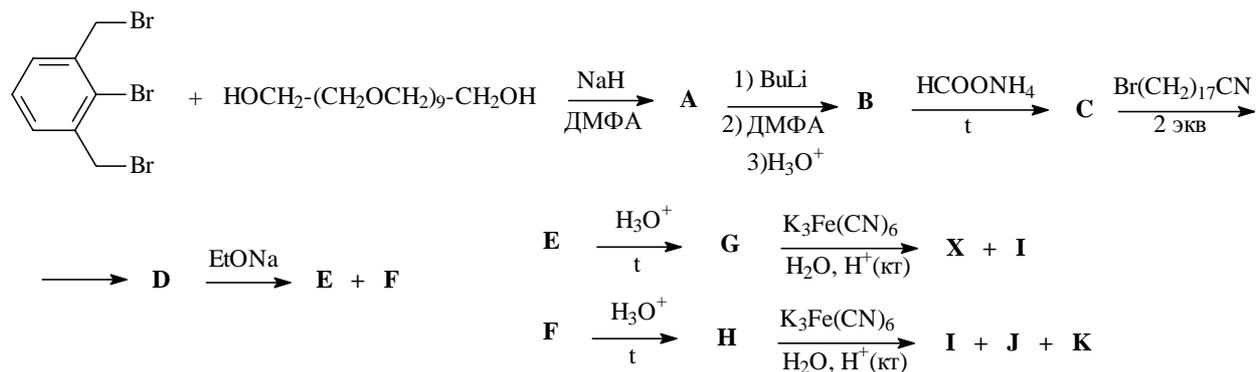
- 1) Определите структуры соединений **A** - **M** и **T**, если известно, что в ^1H ЯМР спектрах как соединения **A**, так и соединения **T** присутствуют два сигнала с отношением интенсивностей 1:1.
- 2) Оцените (больше/меньше) соотношение продуктов **B** и **C** на первой стадии синтеза триастанана.
- 3) Объясните, почему трансформации **T** и **G** при нагревании с **A** протекают неполностью.

Задача 4

Волшебные кольца несут в себе древнюю магию, тем и интересны

Дж. Р. Р. Толкиен

Предположение о существовании соединений, подобных **X**, было высказано еще в начале XX века. Однако впервые подобное соединение было синтезировано Вассерманом только в 1960 г. И лишь в 1964 г. был осуществлен первый направленный синтез таких соединений. Ниже приведена схема синтеза **X**:



Определите структуры соединений **A** - **K** и **X**.

- 1) Как называется класс соединений, к которым относится **X**?
- 2) Относится ли к тому же классу соединение, образующееся при кипячении сильно разбавленного раствора **X** в присутствии каталитического количества кислоты? Напишите структурную формулу этого соединения.
- 3) Соединения **E** и **F** образуются из **D** в неравных количествах. Какое соединение преобладает? Обоснуйте свой ответ.
- 4) Укажите условия проведения превращения **D** в **E** и **F**, необходимые для получения этих соединений с достаточно высоким выходом. Объясните выбор этих условий.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача 1.****CALGON**

Соли жесткости, содержащиеся в водопроводной воде, образуют накипь на нагревательном элементе и других деталях стиральной машины (барабане, насосе, трубах и др.).

Во время стирки на волокнах тканей откладываются нерастворимые соединения.

Известковые отложения на волокнах белья огрубляют его, делают его тяжелым, а также ухудшают яркость и сочность красок.

Многочисленные исследования показали, что даже хорошие стиральные порошки со специальными добавками, способствующими смягчению воды, не могут полностью предотвратить образование известковых отложений. Они лишь немного смягчают воду, позволяя несколько повысить эффективность стирки. Защитить вашу стиральную машину и белье поможет Calgon.

(из рекламы)

При замачивании белья в 10 л воды рекомендуется растворить 106 мл стирального порошка.

(рекомендации по применению стирального порошка)

1. Основными компонентами обычных стиральных порошков, определяющими щелочную среду раствора, являются ортофосфат натрия (15% по массе) и карбонат натрия (10%) (плотность порошка 0,85 г/мл). Значение pH такого раствора 11,83. Рассчитайте равновесные концентрации анионов в растворе. *Указания: изменением суммарного объема при растворении пренебречь; учитывайте только первую стадию гидролиза карбонат- и фосфат-ионов.*

2. При растворении стирального порошка в очень жесткой воде возможно образование осадка. Общая жесткость водопроводной воды в Белгороде составляет 8 мг-экв./л. На кальций приходится ~80% от этого значения (остальное – магний). Используя полученные в п.1 результаты и справочную информацию, определите возможный качественный состав осадка при 25°C.

3. Для демонстрации смягчающего действия ортофосфат-иона можно воспользоваться следующим допущением. Предположим, что стиральный порошок («порошок») не содержит карбонатов, а состоит на 15% (по массе) из ортофосфата натрия, при этом остальная масса приходится на растворимые вещества, не влияющие на pH раствора и не способные к связыванию «ионов жесткости». Рассчитайте остаточные концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе «порошка» рекомендуемой концентрации (раствор приготовлен из 10 л белгородской водопроводной воды). Используя полученные результаты, сделайте вывод, выпадет ли осадок карбоната кальция при создании в полученном растворе концен-

трации карбонат-ионов, соответствующей составу стирального порошка и рекомендациям по его использованию. (**Гидролизом фосфат- и карбонат-ионов пренебречь**).

4. Добавление Calgon к стиральному порошку предотвращает образование малорастворимых солей кальция и магния. Действующим компонентом Calgon является триполифосфат натрия (>30%), кроме того, в нем содержится 15–30% карбоната натрия. Изобразите структурную формулу триполифосфат-иона. Предложите принцип действия Calgon. Какие вещества оказывают сходное с Calgon действие? Приведите другие химические методы борьбы с накипью и малорастворимыми отложениями.

Для справок:

а) $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$

б) Константы диссоциации кислот

	H_2CO_3	H_3PO_4
K_{a1}	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$
K_{a2}	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
K_{a3}	–	$3,5 \cdot 10^{-13}$

в) Стандартные энергии Гиббса образования солей и ионов при 25°C

	$CaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$	$Ca(OH)_2$
$\Delta_f G^0$, кДж/моль	–1128,37	–3884,95	–1675,4	–897,54

	$MgCO_3$	$Mg_3(PO_4)_2$	$MgHPO_4$	$Mg(OH)_2$
$\Delta_f G^0$, кДж/моль	–1012,11	–3527,34	–1557,33	–833,71

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	OH^-
$\Delta_f G^0$, кДж/моль	–552,76	–457,31	–527,6	–1018,81	–1089,28	–157,35

г) Уравнение изотермы химической реакции:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}, \text{ где}$$

K – константа равновесия реакции,

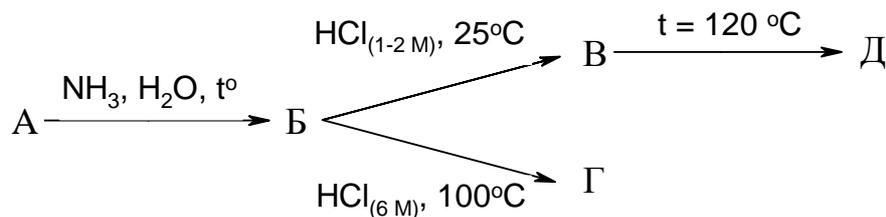
$\Delta_r G^\circ$ – стандартная энергия Гиббса реакции, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)),

T – температура, К.

Задача 2.

При нагревании 2,000 г водного раствора пентахлоронитрозорутената аммония (комплекс **A**) с аммиаком получается 1,000 г желтого осадка вещества **B** [реакция 1]. Растворение 1,000 г **B** в 1-3 М соляной кислоте с последующим полным испарением раствора при комнатной температуре под вакуумом приводит к образованию 1,190 г желто-оранжевых иголок соединения **B** [2]. При кипячении раствора 1,000 г **B** в крепкой соляной кислоте образуется до 1,064 г оранжевого осадка малорастворимого комплекса **Г** [3]. Нагревание **B** при 120°C до постоянной массы приводит к образованию остатка **Д** [4], при этом потеря массы составляет 12,34 %.



В таблице приведены некоторые результаты физико-химического исследования соединений **A-Г** и остатка **Д** (все измерения проведены при 20 °С).

Продукт	Растворимость в воде, г/л		Химсдвиги (м.д.) и отношения интенсивностей (I_1/I_2) линий, наблюдаемых в спектрах ЯМР ^{14}N водных растворов			Частоты валентных колебаний N-O (cm^{-1}) в ИК спектрах
	1 способ	2 способ	1-я линия	2-я линия	I_1/I_2	
A	50	50	-36	-355	0,5	1900
B	180	180	-40	-410	0,25	1840
B	100	100	-20	-408	0,25	1925
Г	0,30	0,30	-36	-409	0,25	1890
Д	0,45	180	-38 (широкая)	-410	0,25	1850, 1880

Растворимость продуктов в воде оценивали двумя способами.

В первом (метод малых добавок) к фиксированному объему растворителя при интенсивном перемешивании малыми порциями добавляли растворимое вещество до появления исчезающей мути.

Во втором к растворителю добавляли заведомый избыток растворимого вещества, после установления равновесия отфильтровывали нерастворившуюся часть и взвешивали; по разности рассчитывали растворимость.

Спектры ЯМР ^{14}N водных растворов препаратов А-Д содержат по 2 линии. Положение линии на шкале химсдвигов, в первую очередь, определяется природой частицы (молекулы или иона), в состав которой входит атом азота (в качестве нуля здесь выбран химсдвиг нитрат-иона). В случае, если частица координируется, положение линии (т.е. ее химсдвиг) заметно меняется. Химсдвиг координированных частиц в спектрах ЯМР квадратных и октаэдрических комплексов, в первую очередь, зависит от природы центрального атома и от того, какой лиганд находится в *транс*-положении к этой частице. *Цис*-окружение влияет на химсдвиг очень незначительно. Интенсивность линии в спектре раствора прямо пропорциональна числу соответствующих ей частиц, поэтому соотношение интенсивностей в спектре раствора однозначно задает молярное соотношение этих частиц в растворенном веществе.

Частота валентных колебаний связи N–O в ИК спектрах нитрозокомплексов также в наибольшей степени зависит от лиганда, находящегося на противоположной вершине квадрата или октаэдра (т.е. от *транс*-партнера). Если в комплексе заменить все лиганды, находящиеся в *цис*-положении к нитрозогруппе, то это, как правило, приводит к меньшему изменению этой частоты, чем при замене только одного *транс*-лиганда.

1. Определите состав и изобразите строение соединений А–Г, если дополнительно известно, что максимальный выход в реакции [1] составляет 60,00 %, а реакции [2] и [3] идут количественно.

2. Назовите вещества Б–Г по систематической номенклатуре и напишите уравнения реакций [1-3].

3. Воспользовавшись данными по термическому разложению В и результатами физико-химического исследования, установите точный состав продукта Д. Охарактеризуйте процесс [4] с помощью уравнений химических реакций, приводящих к образованию продукта такого состава.

4. Насыщенные водные растворы **A** и **B** имеют заметно кислую реакцию (рН = 4,89 и 1,78 соответственно). Опишите процессы, приводящие к подкислению этих растворов, и рассчитайте для них константы равновесия.

5. Сколько линий в спектре ЯМР ^{14}N будет давать раствор соединения $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$? Укажите для них значения химсдвигов и соотношение интенсивностей, если известно, что в *транс*-положении к нитрозогруппе находится координированная молекула воды. Каким будет (приблизительно) значение частоты валентных колебаний N–O в ИК спектре этого комплекса?

Задача 3.

ВОЗГОНКА ИОДА

«Чтобы очистить иод, его возгоняют...»

Д.И.Менделеев. Основы химии.

«Сублимация (от лат. *sublimare* возносить) – переход вещества при нагревании из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние»

Словарь иностранных слов

В 1907 году американский химик Дж.П.Бэкстер определил давление паров иода при разных температурах (впоследствии его результаты были уточнены):

p , мм рт.ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	600
t , °C	38,7	62,2	73,2	84,7	97,5	105,4	116,5	137,3	159,8	175,2

1. Давление паров (p) вещества в конденсированном состоянии следующим образом зависит от температуры (T): $p = p_0 e^{-\Delta H/RT}$, где p_0 – константа, ΔH – тепловой эффект (энтальпия) процесса, Дж/моль, $R = 8,314$ Дж/(моль \times К) = 0,082 л \times атм/(моль \times К), e – основание натурального логарифма ($e = 2,718281828459045\dots$). В каких координатах можно спрямить приведенное уравнение? Постройте график в этих координатах (рекомендуется отвести для него целую страницу) и оцените по нему температуру плавления иода (в градусах Цельсия) и тепловой эффект сублимации (возгонки) твердого иода.

2. Определите температуру кипения иода и тепловой эффект испарения жидкого иода.

3. В вакуумированную ампулу объемом 100 см³ поместили 1 г кристаллического иода. Оцените (хотя бы с точностью до 5°C), при какой температуре в ампуле не останется конденсированной фазы.

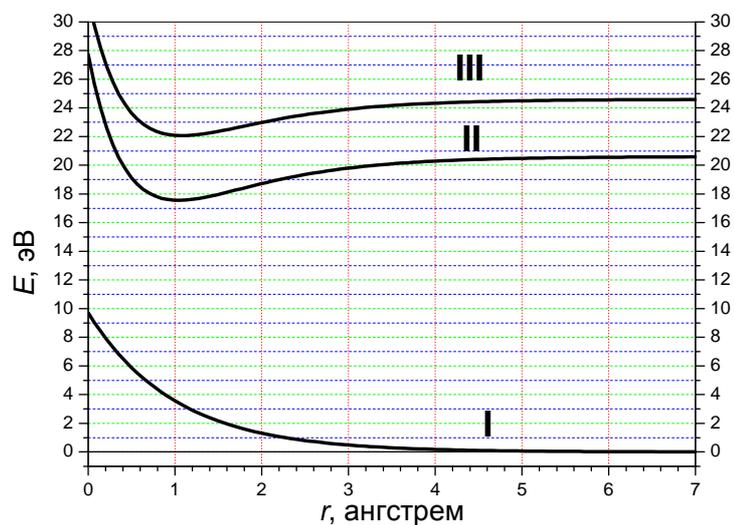
4. На отдельном рисунке (в произвольном масштабе и качественно) продолжите график в область высоких температур, до $1000/T = 0,5$; какой вид он будет иметь в этом диапазоне температур?

Считать, что пары иода подчиняются законам идеальных газов.

Задача 4.

Экимерная молекула

Экимеры (от англ. *excite* – возбуждать) – молекулы, которые в основном состоянии неустойчивы и могут существовать только в возбужденном состоянии. Простейшая из таких молекул – He_2 . На схеме приведены потенциальные кривые основного и первого возбужденного электронных состояний He_2 , а также основного состояния иона He_2^+ .



1. Чему равен порядок связи в: а) молекуле He_2 в основном электронном состоянии; б) молекуле He_2 в первом возбужденном электронном состоянии; в) ионе He_2^+ в основном электронном состоянии.
2. Каким частицам соответствуют кривые **I**, **II** и **III**?
3. Напишите уравнения диссоциации $\text{He}_2(\text{осн.})$, $\text{He}_2(\text{возб.})$, $\text{He}_2^+(\text{осн.})$ (у каждого продукта диссоциации укажите электронную конфигурацию).
4. По графику определите энергию электронного перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия и энергию ионизации атома гелия из основного состояния (в эВ).

Молекула He_2 в возбужденном электронном состоянии имеет очень небольшое время жизни (около 10^{-8} с) и переходит в основное электронное состояние, испуская квант света.

5. а) Что происходит с молекулой He_2 в основном электронном состоянии?
- б) Используя график, рассчитайте длину волны света, испускаемого молекулой He_2 в возбужденном состоянии, если в исходном состоянии расстояние между ядрами – равновесное, учтите, что электронный переход в молекуле происходит без изменения координат и импульсов ядер (т.н. вертикальный переход).
6. Применив к молекуле He_2 модель частицы в одномерном ящике, оцените размер области движения электронов l . Энергию электронного перехода в He_2 оцените как разность энергий электронных состояний при равновесном межъядерном расстоянии He_2^* .

Справочная информация.

Энергия кванта света E связана с длиной волны λ соотношением: $E = hc / \lambda$.

Скорость света $c = 3.00 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

Постоянная Планка $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$.

Масса электрона $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ кг}$.

Энергия частицы в ящике: $E_n = h^2 n^2 / (8ml^2)$, $n = 1, 2, \dots$

1 эВ = $1.60 \times 10^{-19} \text{ Дж}$.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1.

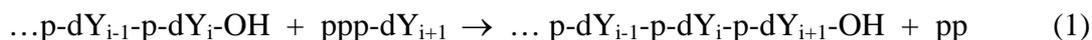
«Отходы промышленности, отходы безумных и отчаянных экспериментов в попытках исправить положение загадили планету до такой степени, что местное человечество, пораженное целым комплексом генетических заболеваний, обречено было на ... неизбежное вымирание. Генные структуры взбесились на Надежде...»

А. и Б. Стругацкие «Жук в муравейнике»

«...да модная болезнь. Она
Недавно вам подарена.»

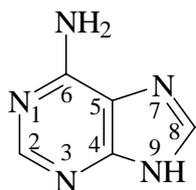
А.С.Пушкин «Отрывок из Фауста»

Ушедший XX век был ознаменован появлением нового грозного заболевания – СПИДа. Вызывающий его вирус ВИЧ относится к группе ретровирусов. Геном ВИЧ образуют две нити РНК, используя которые в качестве матрицы, вирус, адсорбировавшись на лимфоците, синтезирует в пораженной клетке с помощью фермента обратная транскриптаза (РНК-зависимая ДНК-полимераза) одонитевую ДНК-копию (кДНК). Каждый акт удлинения цепи кДНК можно представить в виде следующей реакции:

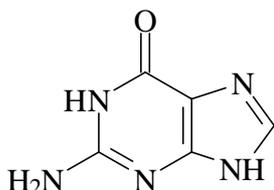


Здесь dY – произвольный 2'-дезоксинуклеозид, p – остаток фосфата, а синтез ДНК идет в направлении от 5'-конца рибозного фрагмента одного нуклеотида к 3'-концу другого.

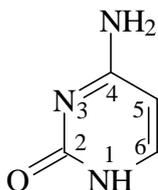
Нуклеотиды, входящие в состав РНК и ДНК, состоят из трех компонентов: азотистого основания, D-рибозы или 2'-дезоксид-рибозы, соответственно, и ортофосфорной кислоты, соединенных так, что азотистое основание связано N-гликозидной связью с 1'-атомом углерода пентозы, а фосфорная кислота – сложноэфирной связью с 5'-атомом углерода пентозы. В ДНК встречаются четыре азотистых основания: аденин, гуанин, цитозин и тимин. В РНК – три первых, а вместо тимина присутствует урацил. Для связи с остатком пентозы в случае аденина и гуанина задействован атом С(9), а в случае тимина, цитозина и урацила – С(1). Формулы азотистых оснований приведены ниже.



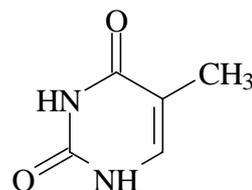
A



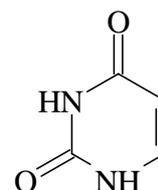
G



C



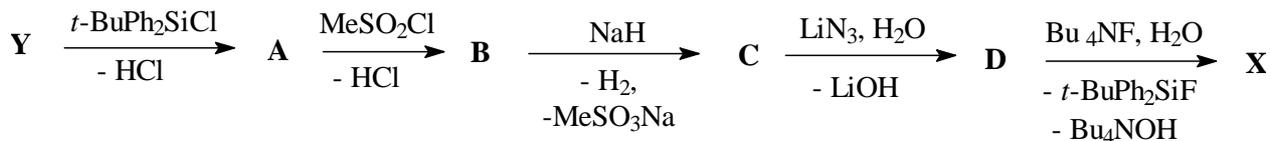
T



U

Первым лекарственным препаратом, нашедшим применение в терапии СПИДа, был зидовудин, действующим началом которого является вещество **X**. Зидовудин относится к группе препаратов, получивших название «нуклеозидные аналоги» вследствие сходства

структуры с природными нуклеозидами. Известно, что **X**, содержащий 26,22% азота, можно синтезировать из природного нуклеозида **Y**, содержащего 11,57% азота, по схеме:



1. Укажите природные нуклеозиды, из которых следует выбрать соединение **Y**.
2. Определите соединения **X** и **Y** и изобразите их структуры. Ответ подтвердите вычислениями.
3. Расшифруйте цепочку превращений, приведите структуры соединений **A-D**.
4. Объясните механизм терапевтического действия зидовудина.

В Институте молекулярной биологии РАН им. Энгельгардта был создан высокоэффективный отечественный противовирусный препарат никавир, содержащий натриевую соль соединения **Z**, которое является естественным метаболитом соединения **X**, будучи продуктом его фосфорилирования. Вещество **Z** образуется внутриклеточно по ферментативной реакции:



Вещество **Z** можно получить также по реакции



5. Определите структуры соединений **Z, K, L, M, N**, если известно, что все эти соединения относятся к классу нуклеотидов, а содержание азота в **K, L, M, N** равно, соответственно, 14,26%, 17,03%, 16,39% и 20,17%. Ответ подтвердите вычислениями.

Задача 2.

Фермент *малатсинтетаза* катализирует реакцию между глиоксалевой (НСОСООН) и уксусной кислотами с образованием яблочной кислоты (НО₂ССН₂СНОНСО₂Н). В эту реакцию могут вступать и некоторые производные уксусной кислоты XYZССООН. Если $X \neq Y \neq Z$, то образующийся продукт содержит два хиральных центра. Для выяснения механизма этой реакции использовалась радиоактивная (β -распад) кислота **A**, содержащая асимметрический атом углерода. Было найдено, что производные яблочной кислоты, образованные в малатсинтетазной реакции тиоэфира кислоты **A**, сохраняют способность к β -распаду, причем потеря радиоактивности одинакова как для (*R*)-, так и для (*S*)-изомера **A** и составляет 7,3%.

8. Каковы должны быть величины активности продуктов фумаразной реакции **C**, полученных из изомерных кислот **A**, чтобы на вопрос б нельзя было ответить однозначно?
9. Рассчитайте мольные доли соединений **C**, полученных из (*R*)-**A** и (*S*)-**A**.

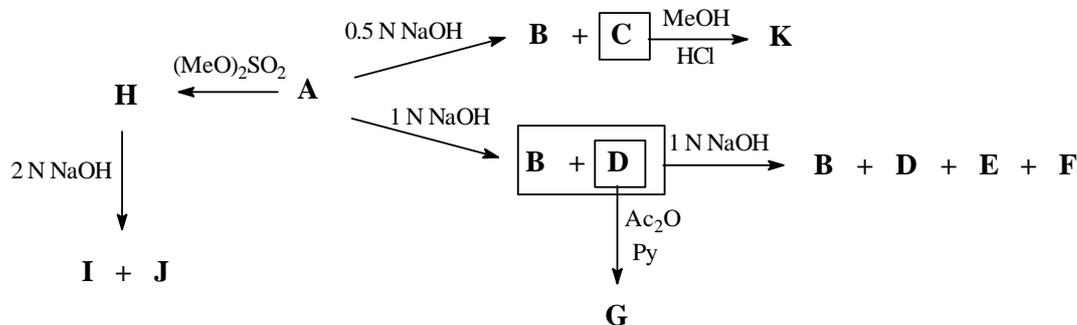
Задача 3.

«В саду служанки, на грядах,
Сбирали ягоды в кустах
И хором по наказу пели...»

«Вот это барский кабинет;
Здесь почивал он, кофеи кушал,
Приказчика доклады слушал
И книжку поутру читал...»

А.С.Пушкин «Евгений Онегин»

В 2003 г. из ягодного кустарника семейства розоцветных *Rubus sanctus* (в Египте более известного как Оллейка, Olleiqā) египетские ученые выделили соединение **A**. При кипячении этого соединения в течение 3 ч с 0,5 N раствором NaOH и последующей нейтрализации были получены вещества **B** и **C**. Кипячение **A** с 1 N раствором NaOH с последующей нейтрализацией приводит к образованию продуктов **B** и **D**, имеющих одинаковую молекулярную массу. Увеличение времени нагревания приводит к образованию, наряду с **B** и **D**, соединений **E** и **F**. При взаимодействии **D** с избытком уксусного ангидрида в присутствии пиридина образуется соединение **G**, молекулярная масса которого в 2,167 раза больше молекулярной массы **D**. Обработка **A** избытком диметилсульфата в присутствии основания дает продукт **H**, содержание в котором кислорода на 6,2% меньше, чем в **A**. Кипячение **H** с 2 N раствором NaOH приводит к образованию соединений **I** и **J**, причем **J** не образует устойчивого аддукта при обработке 2,2-диметоксипропаном в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. При обработке **C** метанолом, содержащим 3% HCl, образуется соединение **K**, про которое известно, что оно реагирует с периодатом натрия:



Определите структуры веществ **A-L**, если известно, что: а) гидрирование **I** при атмосферном давлении ведет к соединению **M**, которое обесцвечивает бромную воду, а при действии полифосфорной кислоты образует смесь двух продуктов циклизации **N** и **O**; б)

при обработке 100,8 мг соединения **A** аммиачным раствором оксида серебра образуется 42,8 мг осадка; такое же количество осадка образуется при действии этого реагента на 36 мг вещества **D** или **E**, а соединения **F** и **G** в этих условиях не реагируют; в) **D** и **F** образуют соединение, являющееся многотоннажным продуктом.

Напишите схемы всех превращений.

Задача 4.

*"Раздать народу пищу, мед и квас".
Князь Владимир, 989 г.*

*"У каждого крашены ставни,
по праздникам мясо и квас".
Сергей Есенин «Анна Снегина»*

*"И худой квас лучше хорошей воды".
Народная мудрость*

На Руси квас всегда был в большом почете. Его варили в монастырях и солдатских казармах, в госпиталях и больницах, в помещичьих усадьбах и крестьянских избах. Изобретенный более тысячи лет назад, квас пользуется заслуженной популярностью и в настоящее время. На международном конкурсе, проходившем в 1975 г. в Югославии, русский квас (из Москвы) получил оценку 18 баллов, в то время как известный напиток *Coca-cola* только 9,8 балла. Многовековой опыт показал, что квас способствует сохранению здоровья и повышает работоспособность. Он регулирует деятельность желудочно-кишечного тракта, препятствует размножению вредных и болезнетворных микробов, поднимает тонус организма, улучшает обмен веществ и благоприятно влияет на сердечно-сосудистую систему. Целебные свойства кваса объясняются наличием в нем свободных аминокислот, различных витаминов, сахаров, микроэлементов и молочной кислоты.

Для приготовления хлебного кваса, кроме собственно хлебных сухарей и суслу или «закваски», требуются глюкоза или фруктоза, подвергающиеся брожению в процессе созревания напитка. Экономные хозяйки обычно обходятся двумя столовыми ложками сахара (мы возьмем ровно 30,00 г) на трехлитровую банку получаемой ими в домашних условиях тонизирующей жидкости. В течение первых суток квас выдерживают в тепле в слегка прикрытой посуде. Затем процеживают, герметично закупоривают и убирают еще на сутки-двое в холодное место. Основными (макро) компонентами такого кваса, помимо всяких других полезных для нашего организма веществ и воды, являются этиловый спирт (в нашем случае его содержание 0,5005 % по массе), углекислый газ и молочная кислота, степень диссоциации которой в нашем напитке составляет 0,123 (12,3 %).

1. Напишите уравнения реакций, приводящих к образованию макрокомпонентов кваса.

2. Рассчитайте общую концентрацию молочной кислоты и оцените рН в приготовленном по нашему рецепту «окрошечном» квасе, считая, что сахар израсходовался полностью, объем кваса равен 3,00 л, а его плотность не отличается от плотности воды.

3. Вычислите константу диссоциации молочной кислоты и соотношение между ее нейтральной (протонированной) и анионной (депротонированной) формами в таком растворе (отношение равновесной концентрации кислоты к концентрации лактат-иона).

4. Растворимость углекислого газа при давлении 1 атм и температуре 0°C составляет около 0,33 г на 100 г воды. При расчете первой константы диссоциации угольной кислоты, приведенной в справочниках ($K_{a1} = 4,2 \times 10^{-7}$), предполагается, что весь углекислый газ в растворе превращается в H_2CO_3 . Однако, основная его часть находится в растворе в виде слабо гидратированных молекул CO_2 . Если учесть истинную концентрацию молекул H_2CO_3 в растворе, то «правильное» значение $K_{a1}^{прав} = 2 \times 10^{-4}$. Значение второй константы диссоциации не требует поправки ($K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$). Рассчитайте концентрации всех форм угольной кислоты в «нашем» квасе при давлении углекислого газа 1 атм и температуре 0°C.

5. В соответствии с законом Генри, растворимость углекислого газа в квасе прямо пропорциональна его давлению. Оцените максимальное давление, которое может быть оказано изнутри на крышку налитой почти доверху банки, если квас с самого начала закупорить герметично и убрать сбразживаться в холодильник. Для оценки можно допустить, что такое варварское отношение к квасу повлияет только на содержание в нем CO_2 , а в остальном его состав не изменится. Температуру в холодильнике можно принять близкой к 0°C.