

Задача 1. Чилийская селитра

8 баллов

Элемент **A** выделяют в виде простого вещества из его соединения **B**, которое встречается в виде примеси в натуральной чилийской селитре, обработкой гидросульфитом натрия в водном растворе. Простое вещество **A** экстрагируют из водного раствора ксиленом (хylene), в результате образуется окрашенный в фиолетовый цвет экстракт. Простое вещество **A** образует соединение синего цвета с крахмалом.

1. Что такое чилийская селитра? Почему она так называется?
2. Определите элемент **A** и соединение **B**. Напишите уравнения упомянутой реакции.
3. Что такое экстракция, и на каких физико-химических принципах основывается этот метод?

Простое вещество **A** используется в медицине.

4. Знаете ли вы какие-либо фармацевтические препараты, которые содержат элемент **A** в свободном состоянии в своем составе? Для каких целей они в основном используются?

После катастрофы на Чернобыльской АЭС всем людям оказавшимся в области заражения был предписано принимать медикаменты, содержащие элемент **A**.

5. Объясните роль одного из изотопов элемента **A** в воздействии радиоактивного загрязнения на человека. Почему должны использоваться медикаменты, содержащие элемент **A**?

Элемент **A** широко используется в электротехнике. Большинство автомобилей включают в себя детали, содержащие небольшие количества элемента **A**.

6. Что это за детали? Какую роль играет элемент **A** и почему детали содержащие элемент **A** более эффективны, чем подобные же, но не содержащие элемент **A**. Опишите химические реакции, проходящие в деталях во время их рабочего цикла.

Когда простое вещество **A** реагирует с красным фосфором в присутствии влаги, выделяется бесцветный едкий газ **C**. Газ **C** хорошо растворим в воде.

7. Почему фосфор должен быть влажным? Напишите уравнение химических реакции, в результате которых образуется газ **C**. Определите газ **C** и дайте название его водному раствору.

Соединение **C** – сильная кислота, которая полностью диссоциирует на ионы в водном растворе. Кислотность водного раствора может быть охарактеризована значением pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ – концентрация ионов водорода (гидроксоний) в растворе.

8. Рассчитайте значение pH водного раствора соединения **C**, если 12,79 г **C** было растворено в 1,00 литре воды.

1.00 миллилитр предыдущего раствора (см. выше) были добавлены к $10,0 \text{ м}^3$ чистой дистиллированной воды в контейнере.

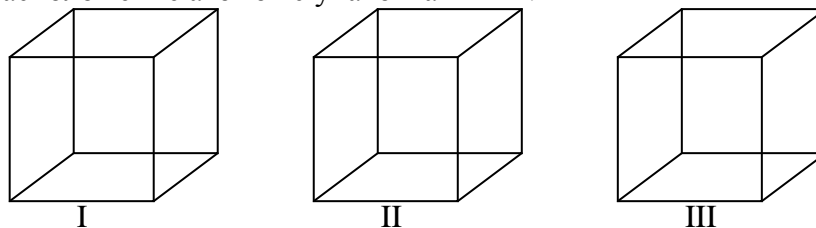
9. Рассчитайте значение pH полученного раствора. Получите значение вашего расчета и, если у вас возникнут сомнения, придумайте метод расчета, принимая во внимание все возможные факторы, влияющие на значение pH в растворе.

Задача 2. Восточная сказка

8 баллов

Шах, дабы сохранить свои золотые запасы в неприкосновенности, велел отлить все золото в шары диаметром 1 см. Прознав об этом, первый Визирь решил присвоить часть сокровищ себе. Для этого он подарил Шаху металлическую коробку (76 см × 76 см × 76 см) и Шаху не оставалось ничего сделать, как заполнить эту коробку единственно возможным способом (**упаковка I**) 612522 отлитыми золотыми шарами. Встряхивая коробку, Шах проверял, не гремят ли они, не выкрал ли кто его богатства, а первый Визирь переложил шары так (**упаковка II**), чтобы они не гремели и Шах ни о чем не мог догадаться. Так первый Визирь выкрал львиную долю всего золотого запаса, но этого ему показалось мало, и он переложил шары еще раз так, что они не гремели (**упаковка III**), одурачив своего шаха.

1. Какая часть объема коробки занимают 612522 золотых шара (эффективность упаковки)?
2. Определите расположение атомов с упаковках **I–III**.

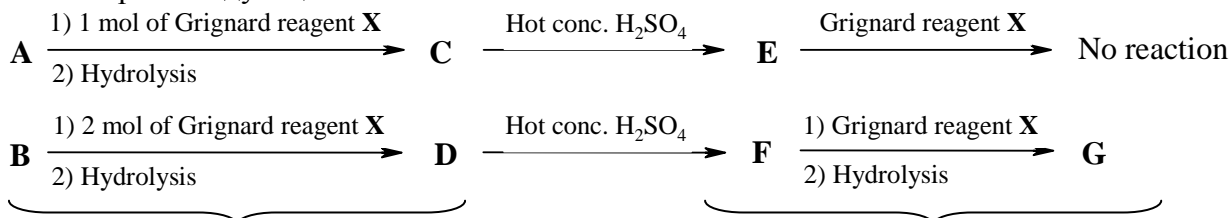


3. Рассчитайте, сколько шаров выкрал Визирь в первый и во второй раз.

Задача 3. Реактив Гриньяра

12 баллов

Рассмотрим следующие схемы:



^1H -ЯМР спектры соединения **A–D** состоят из одного синглета (после добавления капли D_2O), ^{13}C -ЯМР спектр состоит из двух линий.

^1H -ЯМР спектр соединений **E–G** состоит из двух синглетов (после добавления капли D_2O)

При полном сгорании соединения **A–G** образуются только диоксид углерода и вода.

1. Определите соединения удовлетворяющие схемам и напишите уравнения всех реакций.
2. Расположите соединения **A–D** и **X** в порядке уменьшения химического сдвига их сигналов в ^1H -ЯМР спектрах. Если вы считаете, что химические сдвиги некоторых соединений очень близки, используйте знак \approx .
3. Если снять ограничение на использование точно 1 экв. и 2 экв. (1 mol и 2 mol на схеме) реактива Гриньяра на первых этапах реакции, условию задачи отвечают еще два соединения: одно для первой цепочки, второе для второй. Реакция с этими соединениями дает те же продукты: **C** и **D** соответственно. Определите подходящие исходные соединения.

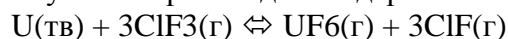
Задача 4. Интергалогениды

8 баллов

Галогениды взаимодействуют друг с другом образуя интергалогенидные соединения четырех стехиометрических составов: XY , XY_3 , XY_5 и XY_7 , где X более тяжелый галоген. В 1813–1814 годах J.L. Guy Lussac и Н. Davy независимо друг от друга синтезировали первый интергалогенидное соединение ICl .

1. Из вращательного спектра газообразных веществ можно определить так называемую вращательную константу. Эта константа может быть выражена в герцах Гц (обозначение B) или в волновых числах (обозначение \bar{B}). Энергия вращения молекулы $E_J = h \cdot B \cdot J(J+1)$. Вращательная константа $B = h / (8\pi^2 I)$. Здесь I – момент инерции, $I = \mu R^2$, где μ – приведенная масса. Для двухатомных молекул $\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$. R – расстояние между двумя связанными атомами. Экспериментально определенная вращательная константа $^{127}I^{37}Cl$ равна $3.28 \cdot 10^9$ Гц. Рассчитайте длину связи (в пм) в молекуле $^{127}I^{37}Cl$.

Легколетучая молекулярная жидкость ClF_3 является одним из наиболее реакционноспособных из известных химических соединений. Оно самопроизвольно воспламеняет асбест, дерево и другие строительные материалы. Это вещества использовались в зажигательных бомбах во Второй Мировой Войне. ClF_3 реагирует с водой со взрывом, а также с большинством органических веществ. Большое количество этого вещества используется в производстве ядерного топлива для получения $UF_6(g)$:



2. Нарисуйте структуру Льюиса молекулы ClF_3 .
3. Зарисуйте пространственное изображение молекулы ClF_3 . Предскажите приблизительные значения углов связей и отметьте их на рисунке.
4. В закрытый изолированный контейнер, содержащий избыток твердого урана, впрыснули некоторое количество ClF_3 . Первоначальная концентрация этого газообразного вещества была 0.0453 моль/л. Когда было достигнуто равновесие в контейнере при 87 °С, суммарное давление равнялось 1,69 атм. Рассчитайте парциальное давление каждого газообразного вещества в контейнере.

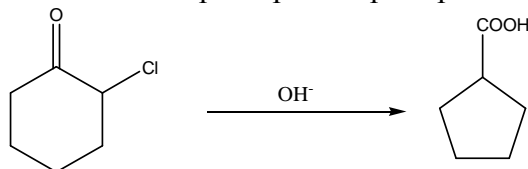
Другой интергалогенид, ClF , реагирует с AsF_5 : $AsF_5 + 2ClF \rightarrow [Cl_2F]^+[AsF_6]^-$

5. Предположите наиболее удачную структуру Льюиса, описывающую катион $[Cl_2F]^+$.
6. Определите роль AsF_5 в этой реакции. Напишите ваш выбор на листах с ответами. AsF_5 в этой реакции: А. основание Льюиса; В. Кислота Льюиса.
7. Известны четыре интергалогенида йода и фтора. Какой(ие) из них неполярное(ые)?
А. IF В. IF_3 С. IF_5 D. IF_7

Задача 5. Реакция Фаворского

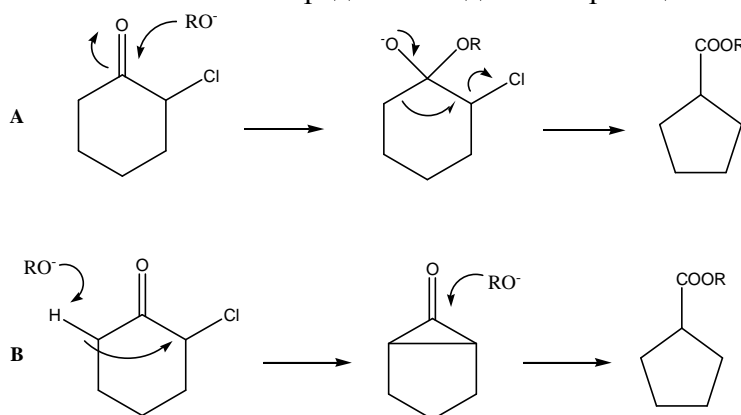
12 баллов

Молекулярные перегруппировки очень важны в органическом синтезе не только потому, что они удобны и широко используются, но так и потому, что интересны с точки зрения механизмов реакций. В ходе таких реакций, функциональные группы, как правило, изменяются, и порядок связей между атомами обязательно чередуется. Одна из наиболее известных реакций этого типа – перегруппировка Фаворского, открытая более ста лет назад. Характерный пример этой реакции приведен ниже:

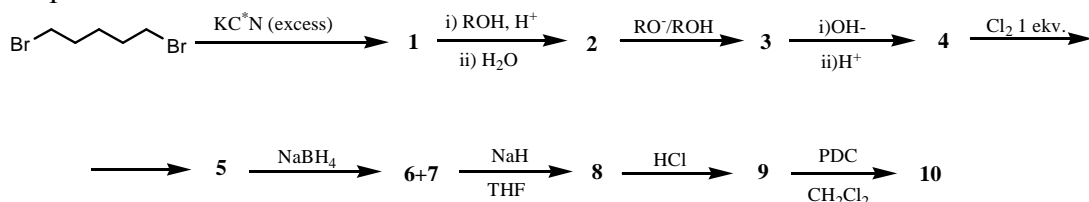


Перегруппировка Фаворского может происходить и с другими нуклеофилами, такими как алкоксид или цианид ионы.

Два альтернативных механизма А и В были предложены для этой реакции:



Для того чтобы определить истинный механизм, субстрат, меченный радиоактивным углеродом ^{14}C , был синтезирован по схеме:

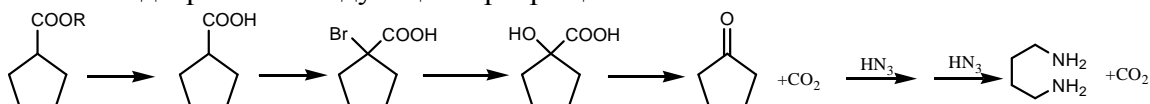


1. Нарисуйте структуры соединения **1–10** и отметьте радиоактивные атомы углерода (для этого используйте символ *).
2. После восстановления **5**, образуются два изомерных соединения **6** и **7**. Только одно из них, соединение **7**, реагирует дальше с образованием **8**. Изобразите стереохимические формулы **6** и **7** и напишите механизм реакции с NaH.

Перегруппировка Фаворского соединения **10** с NaOMe дает продукт **11**.

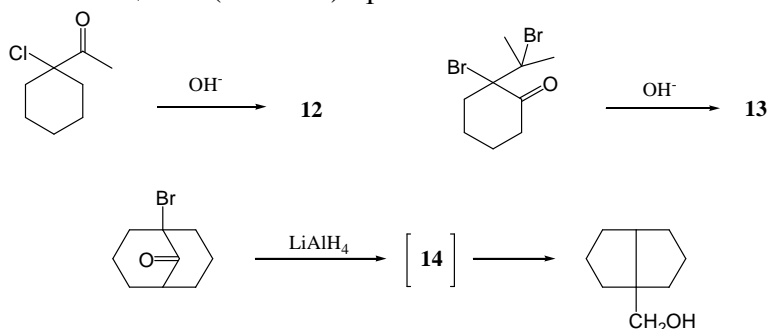
3. Покажите положение радиоактивной метки и ее относительную интенсивность (радиоактивность) в соединении **11** согласно механизмам **A** и **B**.

Продукт **11** был подвержен последующим превращениям:



4. Было показано, что общая радиоактивность газообразных веществ полученных в ходе превращений на 25% меньше, чем радиоактивность исходного сложного эфира. Какой механизм объясняет это наблюдение?

5. Существует множество реакций протекающих по механизму реакции Фаворского. Нарисуйте структуры соединений **12-14** и дайте объяснение механизмам их образования. Соединение **13** обладает полосой поглощения (сильное) при 1670 см^{-1} .



6. Какой побочный продукт образуется, когда α -галокетон реагирует в условиях реакции Фаворского?

Задача 6. Озеро Ниос

12 баллов

	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	-393,5	213,8
$\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{р-р})}$	-699,0	190,0
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,8	70,1

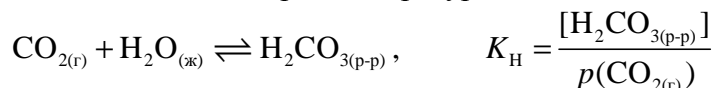
Ниос – вулканическое озеро низкой активности. Оно печально известно, как Озеро-Убийца, благодаря событию 1986 года, когда в результате выделения CO_2 из глубин озера погибло 1746 человек. По одной из версий,

холодный тропический дождь охладил верхний слой воды (50 метров), который, опустившись на глубину на 130 метров, вытеснил нижележащие и нарушил равновесие в системе, в результате чего озеро «рвануло» словно бутылка шампанского.

Предположим, что озеро представляет собой цилиндр, площадь основания которого равна $1,20\text{ км}^2$, а высота (глубина) 210 метров. Известно, что дно озера образовано FeCO_3 и CO_2 поступает в озеро при растворении FeCO_3 . Также известно, что вода верхнего слоя озера (50 метров) не смешивается с нижними слоями; температура на глубине от 50 до 180 метров примерно равна 23°C .

$R = 8,314\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, $g = 9,81\text{ м}/\text{с}^2$, атмосферное давление 1 бар, $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 3,57\cdot 10^{-7}\text{ М}$, $K_2(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,40\cdot 10^{-11}\text{ М}$, $K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3) = 5,91\cdot 10^{-11}\text{ М}^2$.

1. Рассчитайте значение константы K_{H} при температуре 23°C .



2. Рассчитайте значения pH на глубине 50 метров.

Если не удалось получить ответ на пункт 2. примите значения pH на глубине 50 и 180 метров соответственно 3,94 и 3,50.

3. Определите максимальную растворимость CO_2 на глубине **i)** 50 и **ii)** 180 метров.
4. Считая зависимость концентрации от глубины линейной на отрезке от 50 до 180 метров, оцените, какое максимальное количество, масса и объем при 30°C CO_2 могло выделиться из озера.