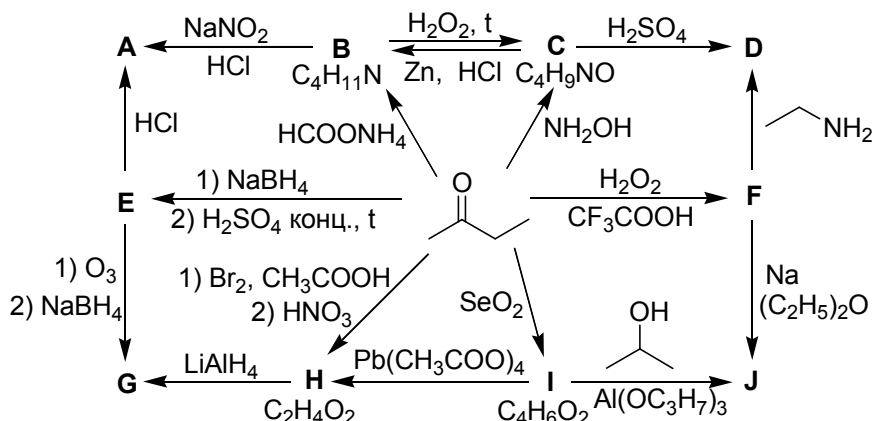


Задача 1

Ниже приведена схема превращений веществ **A – J** (стадии нейтрализации опущены).



Напишите структурные формулы соединений **A – J**.

Задача 2

Бесцветные вещества **A**, **B** и **C** состоят из атомов элементов **X** и **Y**, расположенных в одной группе главной подгруппы Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Поглощение каждого из веществ (**A**, **B** или **C**) избытком горячего раствора гидроксида бария приводит к образованию осадка **D** (содержит **X**). При обработке образовавшихся растворов (доведенных до pH 7) раствором нитрата серебра выпадает осадок **E** (в случае исходных **A** или **B**). **E** содержит **Y**. Информация о веществах **A**, **B** и **C**, а также о результатах проведения реакций с их участием представлена в таблице.

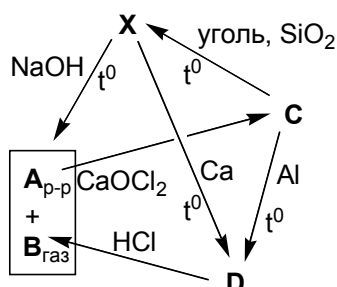
| | $m(\mathbf{D})$, г | $m(\mathbf{E})$, г | $t_{\text{кип}}$, °C |
|----------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| A | 8.75 | 9.567 | -100 |
| B | 26.25 | 4.783 | 12 |
| C | 43.75 | нет | -13 |

$m(\mathbf{D})$ и $m(\mathbf{E})$ определены для одного и того же количества веществ **A**, **B** и **C**.

1. Определите элементы **X** и **Y** а также формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.
2. Приведите уравнения проведенных реакций.
3. Вещество **B** является сильным окислителем, например, в реакциях с UF_4 или Co_3O_4 . Также **B** способно проявлять как донорные, так и акцепторные свойства, что проявляется в реакциях с SbF_5 , NOF . Напишите уравнения перечисленных реакций.
4. Согласно справочникам середины прошлого века, вещество **A** имеет желто-зеленую окраску, а вещество **B** – желтую. Предложите объяснение этим фактам.
5. Какое другое известное Вам вещество приобретает окраску при хранении? Приведите уравнение химической реакции, объясняющей возникновение окраски.

Задача 3

На представленной схеме каждое из неизвестных веществ содержит атомы элемента **X**:



- Проведение реакции $C \rightarrow X$ без добавления угля приводит к веществу **E** со структурой, напоминающей структуру **X**.
 - **A** и **B** являются сильными восстановителями; при нагревании **A** выделяет **B**, превращаясь в смесь средней и кислой солей кислоты **F**.
 - Реакция **E** со фторидом аммония в 40% водном растворе HF приводит к образованию соли **G**, анион которой по структуре напоминает анион кислоты **F**.
 - Действие AgNO₃ на соль **A** в водном растворе приводит к мгновенному выпадению чёрного осадка; при взаимодействии AgNO₃ в водном растворе со средней солью кислоты **F** выпадает белый осадок, чернеющий со временем.
 - Обработка **X** хлором в зависимости от условий приводит к образованию жидкого или твердого соединения.
1. Расшифруйте схему превращений простого вещества **X** и соединений **A – G**.
 2. Приведите уравнения всех упомянутых в условии реакций.
 3. Изобразите структуры **X**, **E**, а также анионов **F**, **C** и **G**. Сравните угол O–X–O в **C** и **G** с тетраэдрическим (109.5°).

Задача 4

Радикальная полимеризация происходит путем последовательного присоединения молекул мономера **M** (например, алкенов) к активному радикалу, а обрыв цепи – рекомбинацией пары радикалов. **R[•]** при присоединении **M** превращается в радикал с увеличившейся степенью полимеризации. В стационарном режиме реакции скорость возникновения новых радикалов (инициирование) равна скорости исчезновения радикалов (обрыв цепи). На стадии роста цепи количество радикалов не изменяется.

1. а) Приведите схему образования активного радикала из стирола и фенильного радикала;

- b) запишите кинетическое уравнение для элементарной стадии роста цепи $R^\bullet + M \rightarrow R^\bullet$, обозначая константу скорости этой реакции k_p ;
- c) запишите кинетическое уравнение для элементарной стадии обрыва цепи $R^\bullet + R'^\bullet \rightarrow R-R'$, обозначая константу скорости этой реакции k_t ;
- d) в стационарном режиме выразите концентрацию радикалов $[R^\bullet]$ через скорость инициирования r_{in} и константу скорости обрыва k_t ;
- e) перепишите кинетическое уравнение для стадии роста цепи, исключив из него концентрацию радикалов $[R^\bullet]$.

Полимеризация, иницируемая видимым светом или УФ излучением, может применяться для создания голографических устройств или электронных компонентов. Один из путей иницирования фотополимеризации – прямое взаимодействие мономера с излучением. При поглощении кванта света молекула переходит в возбужденное состояние и распадается на пару радикалов.

2. Исходя из энергий связей в молекуле $CH_2=CHBr$, предложите схему распада винилбромида на радикалы при облучении УФ. $E(C-H) = 400-420 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E(C=C) = 630 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E(C-C) = 346 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $E(C-Br) = 310 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Если взаимодействие мономера с излучением неэффективно, в реакцию добавляют фотосенсибилизатор, молекулы которого передают поглощенную энергию мономеру. В присутствии фотосенсибилизатора скорость иницирования полимеризации задается выражением $r_{in} = 2\beta I_a$ (β – эффективность иницирования, I_a – интенсивность поглощенного излучения, в молях квантов света в секунду в единице объема). Метиленовый синий используется для иницирования полимеризации при облучении видимым светом с длиной волны 645 нм (интенсивность падающего излучения $10.0 \text{ кДж/л}\cdot\text{с}$, коэффициент поглощения излучения красителем $\varepsilon = 16000 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, толщина формы для полимеризации $l = 0.50 \text{ см}$). Концентрация метиленового синего $C = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, мономера 2.0 моль/л .

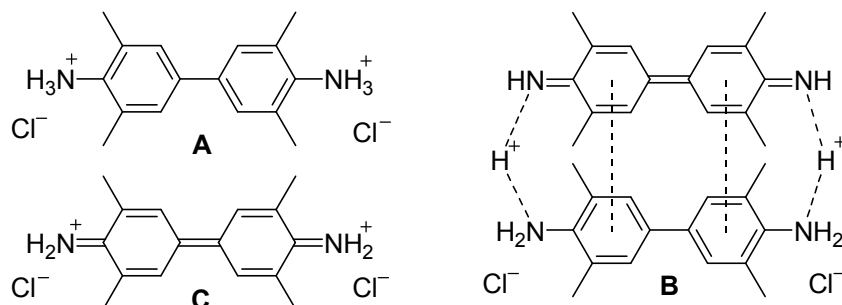
3. Рассчитайте: а) интенсивность поглощенного излучения $I_a = I_0 - I \text{ Дж/л}\cdot\text{с}$;
- b) скорость иницирования при эффективности иницирования $\beta = 0.60$;
- c) скорость полимеризации (роста цепи) при $k_p^2 / k_t = 0.0100 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$.

Необходимые для решения формулы и константы:

$$-\lg(I/I_0) = \varepsilon l C \quad E = hc / \lambda \quad h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с} \quad c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Задача 5

Для определения концентраций сильных окислителей используют неокрашенные хромогенные вещества, например 3,3',5,5'-тетраметилбензидин (его катион обозначим **A**), окисляющийся по уравнению: $A - 2e^- \rightarrow C + 2H^+$. Оранжевый катион **C** быстро реагирует с избытком **A** с образованием зеленого катиона **B**, при этом устанавливается равновесие: $C + A = B + 2H^+$ (константа равновесия – K).



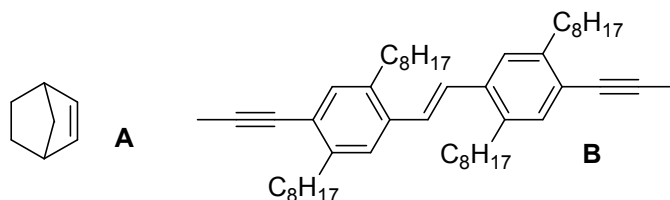
1. Запишите суммарное уравнение реакции **A** с $K_2S_2O_8$, приводящей к **B**.
2. а) Какова была концентрация персульфат-иона в исходной реакционной смеси, имеющей pH 6.5 (поддерживается достаточно концентрированным буфером) и содержавшей избыток **A**, если после завершения реакции в смеси спектроскопически обнаружили $2.0 \cdot 10^{-4} M$ **B** и $3.0 \cdot 10^{-5} M$ **C**? б) Рассчитайте значение константы равновесия K (исходная концентрация **A** $c_A = 5 \cdot 10^{-4} M$).
3. Раствор, образовавшийся в результате реакции **A** с персульфатом согласно п. 2а, довели до pH 5.5 без изменения объема. Каким стало соотношение концентраций **B** и **C**? Учтите, что **A** и **C** реагируют только друг с другом.
4. В 5.0 мл раствора, полученного по п. 2, растворили несколько миллиграммов твердого образца **D**. Раствор приобрел окраску оранжевого продукта **C**, при этом зеленого продукта в нем не было обнаружено. Сколько персульфата могло содержаться в образце **D**? Запишите уравнение реакции, необходимое для расчета.

Задача 6

Метатезис (от греческого *meta tithemi* – менять местами) представляет собой реакцию обмена группами атомов между молекулами. В 2005 г. Р. Граббс, Р. Шрок и И. Шовен получили Нобелевскую премию по химии за исследования метатезиса алкенов – обмена образующих двойную связь фрагментов ($A=B + C=D \rightarrow A=C + B=D$) при катализе комплексами переходных металлов. Наибольшее значение имеют два применения метатезиса – а) синтез средних и больших циклов; б) полимеризация циклоалкенов с раскрытием цикла.

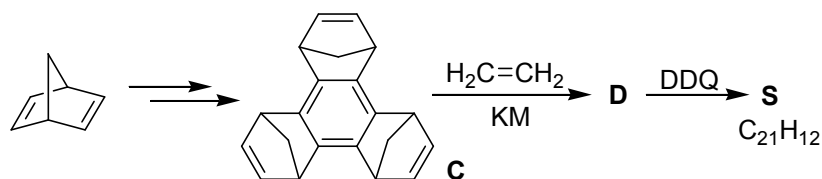
1. Приведите схемы метатезиса с участием а) этилена и бутена-2, б) додекадиена-1,11.

Полимеризация норборнена (**A**) с раскрытием цикла приводит к полимеру **A1**, который трудно синтезировать другими методами. Разработаны также катализаторы, позволяющие осуществлять метатезис алкинов, не затрагивая двойные связи. Полимеризация **B** приводит к полимеру **B1**, применяемому в электронике.



2. Изобразите структуры полимеров **A1** и **B1**.

“Тример” норборнадиена (**C**) образуется в виде смеси диастереомеров. Реакция **C** с избытком этилена в присутствии катализатора метатезиса КМ приводит к образованию соединения **D**, окисление которого 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохиноном (DDQ) дает углеводород **S**, имеющий неплоское строение.



3. Считая, что образование диастереомеров **C** происходит в соответствии со статистическим распределением, напишите структурные формулы основного и минорного диастереомеров **C** и укажите их соотношение.

4. Расшифруйте приведенную схему, написав структурные формулы **D** и **S**.

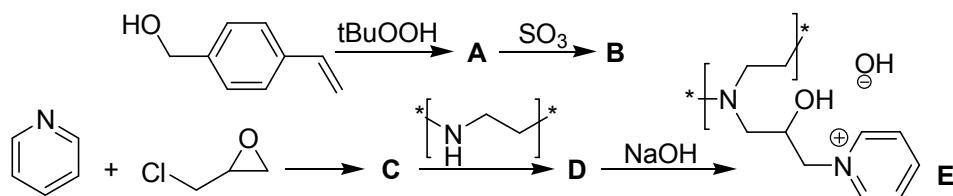
5. **D** образуется только из одного изомера **C**. Укажите, из какого.

6. Приведите структуры хирального и ахирального монометильного производного **S**.

Задача 7

Полиэлектролиты – полимеры, содержащие функциональные группы, способные к электролитической диссоциации. Полиэлектролиты могут обмениваться ионами с растворенными веществами (поликатиониты – катионами, полианиониты – анионами) и используются в качестве ионообменников.

1. Расшифруйте схемы синтеза поликатионита (**B**) и полианионита (**E**).



2. Запишите равновесие, устанавливающееся при взаимодействии полиэлектролитов **E** с раствором NaCl.
3. Сульфированием полистирола был получен поликатионит со средней степенью полимеризации 1000 и средней молекулярной массой 116000 г/моль. Определите долю модифицированных мономерных звеньев в продукте.
4. Предложите схему синтеза полианионита из полистирола, включающую не более трех стадий.

Фенолы, из которых получают фенолформальдегидные смолы, часто содержат примеси пиридина, что сильно ухудшает свойства продукта. Очистить фенол от пиридина можно фильтрованием через ионит.

5. Приведите схему связывания пиридина на примере одного из ионитов, рассматриваемых в этой задаче.
6. Обозначьте все атомы в молекуле фенола, которые могут быть связаны с другими звеньями в фенолформальдегидной смоле.
7. Реакция *n*-третбутилфенола ((C₄H₉)(C₆H₄)OH) с формальдегидом в присутствии NaOH приводит к образованию продукта **F** с молекулярной массой 648. Изобразите структуру **F** и его мономерного звена.

Задача 8

Гальванический элемент состоит из двух ячеек, содержащих водные растворы сульфатов меди и цинка, и двух электродов из меди и цинка, погруженных в соответствующие растворы.

Начальные объемы растворов равны 50.0 мл. После добавления к раствору CuSO_4 5.00 мл 0.100M раствора CuSO_4 ЭДС в цепи увеличилась на 0.0077 В. При последующем добавлении к раствору ZnSO_4 5.00 мл 0.100M раствора ZnSO_4 ЭДС уменьшилась на 0.0012 В. Стандартные потенциалы медного и цинкового электродов равны $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0.337$ В, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763$ В. Потенциал электрода можно вычислить по формуле Нернста $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$, где n – число электронов в полуреакции. ЭДС равна разности потенциалов электродов.

1. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах. Какой из электродов будет катодом, а какой – анодом?
2. Рассчитайте ЭДС элемента, содержащего растворы 0.01M ZnSO_4 и 0.05M CuSO_4 .
3. Определите начальные концентрации солей меди и цинка.
4. Найдите значение ЭДС после добавления растворов.
5. При добавлении к 50.0 мл раствору CuSO_4 с концентрацией 9.94 ммоль/л раствора аммиака ($V = 25.0$ мл, $c = 0.24$ M) ЭДС уменьшилась на 0.2289 В. Определите

константу устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. $K_{\text{уст}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$.