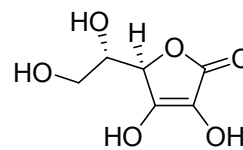


## Задача 1

Аскорбиновая кислота (АК) – важный витамин и антиоксидант. Для определения количества АК в фармпрепаратах применяют титрование иодатом калия в среде 0.5 М НСl в присутствии крахмала, при котором образуются дегидроаскорбиновая кислота  $C_6H_6O_6$  (ДГА) и иодид ион.



1. Запишите уравнение реакции титрования и реакции, при которой выделяется иод, окрашивающий индикатор. Рассчитайте количество АК в образце (моль), если на его титрование потребовалось 9.5 мл 0.100 М раствора  $KIO_3$ .

ДГА в результате присоединения молекулы воды и декарбоксилирования медленно переходит в ксилозон  $C_5H_8O_5$ , который затем быстро (намного быстрее, чем в предыдущей реакции) восстанавливается еще одной молекулой АК с образованием ксилозы  $C_5H_{10}O_5$  и еще одной молекулы ДГА. Ксилоза затем медленно циклизуется в фурфурол  $C_5H_4O_2$ .

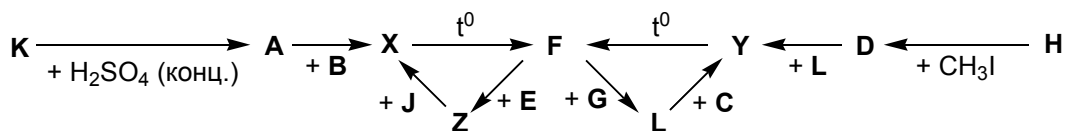
Начав аналогичное п. 1 титрование иодатом раствора АК (общее количество АК равно 1.00 ммоль), лаборант отошел на некоторое время, а когда он вернулся, аскорбиновой кислоты в растворе уже не было. При этом в растворе были обнаружены ксилоза и фурфурол в суммарном количестве 0.55 ммоль.

2. Запишите уравнения превращений ДГА и ксилозона во время стояния раствора, используя их брутто-формулы.
3. Какой объем 0.100 М раствора иодата успел израсходовать аналитик перед уходом?
4. Какие еще органические компоненты, кроме ксилозы и фурфурола, и в каких количествах присутствовали в растворе к моменту возвращения аналитика, если за это время система пришла к равновесию?
5. Какая побочная реакция, кроме перечисленных, также могла бы понизить концентрацию АК в растворе при его стоянии?

Если титрование АК иодатом провести в среде 5 М НСl, то иодат восстановится также до иодида, но на 0.300 ммоль АК израсходуется 7.00 мл 0.100 М раствора иодата.

6. Что будет продуктом окисления АК в этих условиях? Напишите уравнение реакции титрования и структуру этого продукта, если других углеродсодержащих соединений в реакции не образуется.

## Задача 2

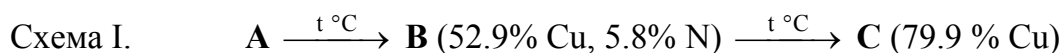


**X** (массовая доля более тяжелого компонента 98.45%) образуется в виде красно-коричневого осадка при добавлении к раствору кристаллогидрата соли **A** голубого цвета раствора одноосновной кислоты **B**, содержащей фосфор. Белый порошок **Y** может быть получен действием **L** на иодид **C** или легковоспламеняющуюся жидкость **D** (молярная масса 95.4 г/моль). **Z** получают прямым взаимодействием эквимольных количеств простых веществ **E** и **F** под давлением. **E** присутствует в составе минералов оливина, доломита и карналлита. Соединение **L** получают восстановлением устойчивого нитрида **G**, содержащего 40.20 масс.% азота. **L** и его производные широко используют в препаративной химии в качестве сильных восстановителей. **X** и **Y** весьма неустойчивы – разлагаются при нагревании выше 90°C. **K** и **H** – металлы с зарядом ядра, различающимся на 1. **J** – хлорсодержащая кислота. **X**, **Y**, **Z**, **L** – бинарные соединения, относящиеся к одному классу.

1. Определите вещества, зашифрованные буквами.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Объясните, почему **X** и **Y** заметно устойчивы в водном растворе, **Z** разлагается водой довольно медленно, в то время как **L** реагирует практически мгновенно, с большим тепловыделением.
4. В качестве чего предлагали использовать **Z** в области альтернативной энергетики?
5. Изобразите структурную формулу **B** и объясните почему **B** – одноосновная кислота?

## Задача 3

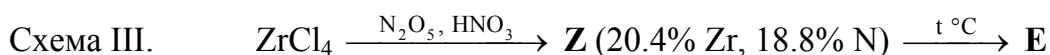
При растворении меди в разбавленной  $\text{HNO}_3$  выделяется бесцветный газ **X**, бурящий на воздухе, и образуется синий раствор, из которого при упаривании кристаллизуется синий гидрат **A**, содержащий 2.5 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Нагреванием **A** на воздухе невозможно получить безводную соль **D**, т.к. протекает двухстадийное термическое разложение сначала до основной соли **B** с потерей массы 48.4%, а затем до оксида **C**.



Для получения **D** на металлическую медь действуют жидким  $N_2O_4$ , растворенным в этилацетате или ацетонитриле. Данные растворители способствуют диссоциации  $N_2O_4$  на ионы, а образующиеся при диссоциации анионы координируются медью. Процесс также протекает в две стадии (**Y** – комплексная соль  $CuN_4O_{10}$ ).



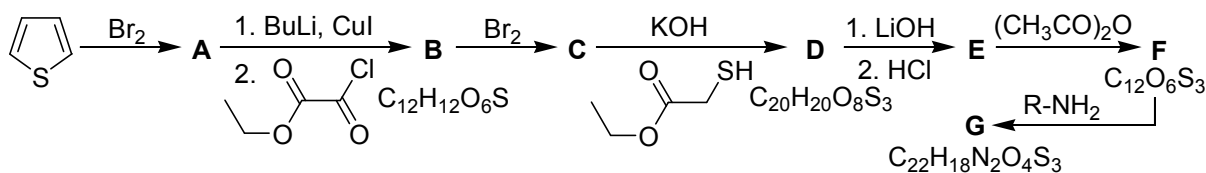
Также в качестве нитрующего агента для синтеза безводных нитратов металлов используют  $N_2O_5$ , который диссоциирует на ионы в среде безводной азотной кислоты. Таким способом получают безводный нитрат циркония **E**. Соль **Z** сходна с **Y**.



1. Запишите уравнения реакций самоионизации  $N_2O_4$  и  $N_2O_5$ , протекающих в соответствующих растворах.
2. Установите формулы веществ **A** – **E**, **X**, **Z** и ионы, из которых построены комплексные соли **Y** и **Z**.
3. Запишите уравнения всех описанных в задаче реакций.
4. Изобразите структурные формулы  $N_2O_4$  и  $N_2O_5$ .

## Задача 4

Эффективными строительными блоками для получения органических транзисторов являются молекулы тиофена, так как они обладают структурно-жесткими свойствами, относительно стабильны, но могут быть легко функционализированы. В 2011 году было получено производное тиофена, которая также является эффективным для органических транзисторов:

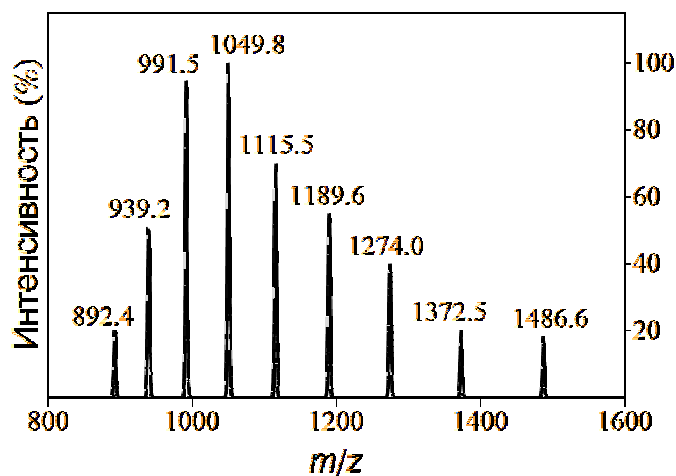


1. Какое из ароматических соединений – тиофен или бензол – легче вступает в реакции электрофильного замещения?
2. При нитровании тиофена образуется смесь двух мононитропроизводных в соотношении ~100:1. Напишите структурную формулу основного продукта.
3. Напишите структуру амина  $RNH_2$  если известно, что его спектр ЯМР  $^{13}C$  содержит 3 сигнала (в молекуле имеется три типа атомов углерода).
4. Расшифруйте схему синтеза, учитывая, что в спектре  $^1H$  ЯМР вещества **D** имеется 4 сигнала с интегральной интенсивностью 2:2:3:3.

## Задача 5

Электрораспыление (англ. *electrospray*) – способ ионизации молекул, растворенных в жидкости. Основное преимущество – практическое отсутствие фрагментации молекул. Поток жидкости направляется в иглу-капилляр, на выходе из которой образуется аэрозоль из заряженных капель. Капли движутся под действием электрического поля, уменьшаясь в размере за счет испарения растворителя и самопроизвольного распада на более мелкие части. В итоге возникают микро-капли, содержащие всего одну заряженную молекулу (ион). После испарения последних порций растворителя ионы направляются в масс-спектрометр, где разделяются по величине отношения массы к заряду ( $m/z$ ).

Электрораспыление используется для определения молекулярной массы белков. С помощью масс-спектрометра регистрируются пики многократно протонированных ионов вида  $[A + nH]^{n+}$ , где  $n$  – число присоединившихся к молекуле  $A$  протонов. На рисунке приведен масс-спектр фермента лизоцима  $A$ . Заряды соседних ионов отличаются на единицу.



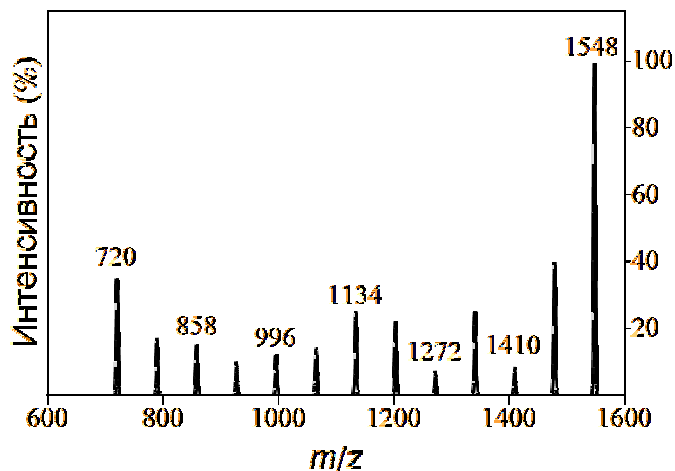
1. Выберите из масс-спектра любые два пика и по значениям  $m/z$  определите молекулярную массу  $M$  фермента  $A$ . Массу выразить в дальтонах ( $1 \text{ Да} = 1 \text{ а.е.м.} = 1.66054 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ) и округлить до целого числа. Масса протона равна  $m_p = 1.0073 \text{ Да}$ .
2. Найти заряды ( $z$ ) всех ионов, представленных в масс-спектре (целочисленные значения в элементарных зарядах  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ ).

Устойчивость заряженной капли по отношению к ее дроблению обусловлена конкуренцией электростатической и поверхностной энергии. Для сферической капли  $U_{эл} = q^2 / 8\pi\epsilon_0 r$ , где  $q$  – заряд капли,  $r$  – радиус,  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Дж}^{-1} \text{ Кл}^2 \text{ м}^{-1}$ ,  $U_{пов} = \sigma S$ , где  $S$  – площадь поверхности капли,  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

3. Из энергетических соображений вывести условие устойчивости сферической капли по отношению к распаду на две равные по объему части (с зарядами  $q/2$ ) той же формы. Неравенство, выражающее это условие, должно содержать в качестве переменных заряд  $q$  и радиус  $r$  капли, а в качестве констант –  $\sigma$  и  $\epsilon_0$ .
4. Какой максимальный заряд (в единицах  $e$ ) может нести капля воды радиуса

$10^{-5}$  см? Ответ округлить до целого числа. Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 7.28 \cdot 10^{-2}$  Дж·м<sup>-2</sup>.

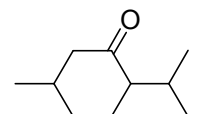
В отличие от электрораспыления, при ионизации молекул электронным ударом, как правило, наблюдается их значительная фрагментация. На рисунке представлен масс-спектр соединения фуллерена  $C_n(CX_3)_n$ , полученный при его испарении. Элемент X – галоген. Все пики – ионы с зарядом +1, но разным числом групп  $-CX_3$ .



5. a) Сколько атомов углерода ( $N$ ) имеет молекула фуллерена,  $CX_3$ -производное которого изучалось? b) Определить элемент X; c) Определить число функциональных групп ( $n$ ) в молекуле исследуемого соединения.

## Задача 6

Из эфирных масел некоторых растений выделяют ментон (I), существующий в виде нескольких стереоизомеров:



1. Циклоалканоны часто получают пиролизом кальциевых солей кислот. Этот метод был использован, в том числе, для доказательства структуры ментона. Пиролизом соли какой кислоты можно получить I?
2. Назовите I по номенклатуре IUPAC. Нарисуйте структурные формулы всех стереоизомеров для I.

В (-)-ментоне атом углерода, связанный с  $CH_3$  группой, имеет  $R$ -конфигурацию. При 20°C в водном растворе  $CH_3COOH$  в результате эпимеризации из (-)-I образуется равновесная смесь (-)-ментона и (+)-изоментона [(+)-*iso*I] с удельным вращением  $-3^\circ$ . Превращение (-)-I  $\rightleftharpoons$  (+)-*iso*I происходит через промежуточное образование неустойчивого соединения X, имеющего в ИК-спектре широкую полосу при  $3500 - 3200$  см<sup>-1</sup> и являющегося изомером (-)-I и (+)-*iso*I.

3. Рассчитайте содержание (%) (-)-I ( $[\alpha]_D^{20^\circ C} = -30^\circ$ ) и (+)-*iso*I ( $[\alpha]_D^{20^\circ C} = +92^\circ$ ), а также константу равновесия  $K$ . Изобразите структурную формулу X.
4. Основываясь на результате ответа для п. 3, предложите строение (-)-I и (+)-*iso*I, используя приведенные в листе ответов конформации циклогексана.

## Задача 7

Химия изотопов имеет разнообразные полезные применения в разных областях науки и промышленности, например, изучение механизмов и кинетики реакций, исследование катализа, диффузии, адсорбции и т.д. В геохимии одним из полезных и практических применений изотопов является определение возраста земных пород и других объектов, например, метеоритов.

Один из таких методов, который был разработан Лангмаром в 1947 году, основан на изотопах металлов самария и неодима. Количество  $^{143}\text{Nd}$ , начиная с некоторого значения  $n_0(^{143}\text{Nd})$  в момент образования тела ( $n$  – число молей), увеличивается во времени за счет распада  $^{147}\text{Sm}$  ( $\tau_{1/2} = 1.06 \cdot 10^{11}$  лет). Количество изотопа  $^{144}\text{Nd}$  постоянно во времени, что позволяет по отношению изотопов  $^{143}\text{Nd} / ^{144}\text{Nd}$  и  $^{147}\text{Sm} / ^{144}\text{Nd}$ , найденному с помощью масс-спектрометрии, определить возраст образца.



В 1940 году в Австралии был найден метеорит, названный Моама. Считается, что его возраст сопоставим с возрастом Солнечной системы. В 1978 году из метеорита выделили минералы плагиоклаз и пироксен, которые проанализировали:

Минерал	$n(^{143}\text{Nd}) / n(^{144}\text{Nd})$	$n(^{147}\text{Sm}) / n(^{144}\text{Nd})$
Плагиоклаз	0.510	0.111
Пироксен	0.515	0.280

1. а) Напишите реакцию распада  $^{147}\text{Sm}$ ; б) определите константу распада.
2. Рассчитайте начальное отношение  $n_0(^{143}\text{Nd}) / n_0(^{144}\text{Nd})$  в момент образования метеорита, используя данные из таблицы, и учитывая, что это отношение одинаково в обоих минералах.
3. Рассчитайте возраст метеорита Моамы.
4. Можно ли, используя изотопный метод, с помощью данных изотопов определить возраст горных пород, образовавшихся в 3-м – 5-м тысячелетии до нашей эры? Ответ подтвердите расчетом.

## Задача 8

В ноябре 2004 года скоропостижно скончался при странных обстоятельствах Председатель Палестинской национальной администрации, лауреат Нобелевской премии мира Ясир Арафат. В 2012 году по настоянию вдовы покойного тело Я. Арафата

было эксгумировано, а образцы тканей направлены на анализ. Результаты показали возможность смертельного отравления Я. Арафата веществом, содержащим изотоп X.

Количество  $\alpha$ -частиц, испускаемых в единицу времени образцом X массой 1.00 мг ( $T_{1/2} = 138.4$  дня) и образцом  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1601$  год) массой 4.55 г, идентично.

1. Напишите уравнение радиоактивного распада изотопа  $^{226}\text{Ra}$ .
2. Рассчитайте молярную массу вещества X.
3. Когда эксгумация тела Я. Арафата (70 кг) стала бы нецелесообразной ввиду снижения общей  $\alpha$ -радиоактивности тканей организма до 0.3 Бк/кг, если:

а) минимальная смертельная доза X составляет 1 мкг;

б) В норме  $\alpha$ -активность ( $A_\alpha$ ) тела человека (70 кг) равна 0.2 Бк/кг, не изменяясь много лет;

с) в процессе  $\alpha$ -распада из X образуется нерадиоактивный изотоп.

Соотношение числа нейтронов и протонов ( $N/Z$ ) для X составляет 1.50.

4. Определите X.

Более 90% X производится в России. В одностадийной методике получения X в качестве мишени используют изотоп  $^{209}\text{Bi}$ .

5. Напишите теоретически возможные уравнения ядерных реакций, если масса всех остальных частиц в реакции (кроме X и  $^{209}\text{Bi}$ ) не превышает 1 а.е.м.

Образец X объемом  $1\text{ см}^3$  ( $\rho_X = 9.2\text{ г/см}^3$ ) выделяет значительную энергию в единицу времени (1210 Вт), что сопоставимо с мощностью электрического утюга. Это предопределяет крайне высокую токсичность X для живых организмов.

6. Рассчитайте начальную кинетическую энергию (в МэВ)  $\alpha$ -частицы, образующейся при распаде X, при условии полной трансформации кинетической энергии в тепловую ( $1\text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}\text{ Дж}$ ).