

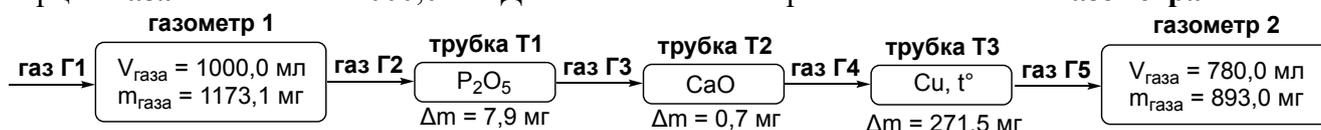
Из предложенных шести задач оцениваются пять с наибольшим баллом!

Указания: а) при решении задач используйте точные значения атомных масс, приведенные в периодической системе Д. М. Менделеева, б) в решении задачи обязательно нужно привести необходимые расчеты и рассуждения, ответ без доказательств может быть оценен в 0 баллов

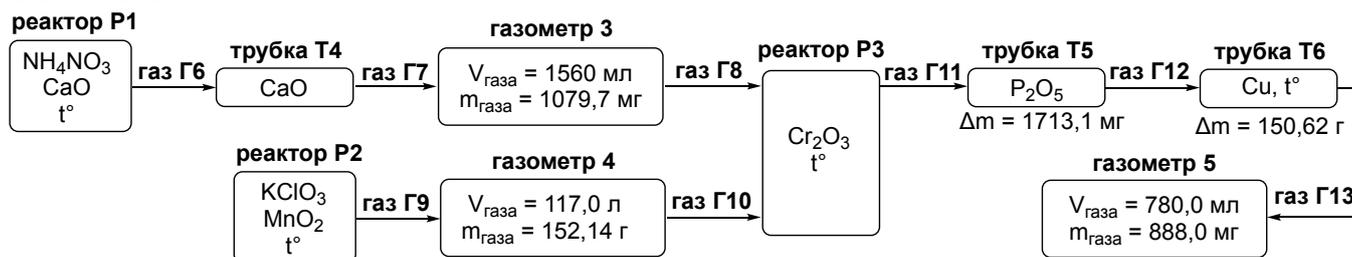
Задача 1.

Химия считается точной наукой. Аккуратная работа с данными помогает ученым делать открытия. Ниже приведено описание двух экспериментов в лаборатории при температуре 22,0 °С и давлении 748 мм рт. ст. В экспериментах используются газометры, которые упрощенно представляют собой шприцы для отбора газов и измерения их объемов и масс. Во всех случаях газ может быть как индивидуальным веществом, так и смесью; состав газов с разными номерами может совпадать.

Эксперимент 1. Повсеместно встречающимся газом Г1 заполнили газометр 1. Затем весь объем этого газа, согласно схеме, пропустили через трубки Т1-3, получили газ Г5 и полностью собрали его в газометр 2. На схеме приведены приросты масс трубок в расчете на прохождение одной порции газа Г1 объемом 1000,0 мл. Дополнительно измерили массы газов в газометрах 1 и 2.



Эксперимент 2. В результате описанного на схеме процесса получили газ Г13. Ожидалось, что газы Г5 и Г13 будут одинаковыми, но оказалось, что массы газов в газометрах 2 и 5 немного отличаются.



1-1. Укажите название газа Г1.

1-2. Напишите уравнения реакций, происходящих в трубках 1-6 (Т1-Т6) и реакторах 1-3 (Р1-Р3) (всего 9).

1-3. Определите качественный состав газов Г6-13 (всего 8).

1-4. Предположите, в связи с чем массы газов Г5 и Г13 отличаются.

1-5. Определите качественный состав газов Г1-5 (всего 5).

1-6. Рассчитайте количественный состав газа Г1 в объемных процентах.

Из газа Г5 можно получить вещество V1. Для этого после некоторой обработки газ Г5 продувают через смесь Олаха (смесь 70% фторида водорода и 30% пиридина), образующийся газ Г14, содержащий только вещество V2 и вещество V3, охлаждают до нескольких кельвинов и облучают жестким ультрафиолетом (вещества V2 и V3 при этом реагируют 1 к 1). Образование вещества V1 подтверждается данными ИК-спектроскопии, которые указывают на возникновение двух новых химических связей.

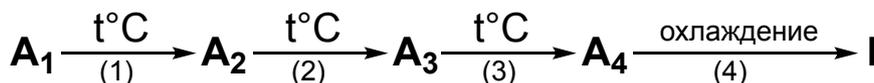
1-7. Определите качественный состав газа Г14, указав формулы веществ V2 и V3 (всего 2).

1-8. Изобразите структурную формулу вещества V1.

1-9. Что может подразумеваться под некоторой обработкой газа Г5? При возможности запишите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

Задача 2.

Соединения I-IV образуют циклы одинакового размера. I можно получить из A1 по следующей схеме:



Известно, что кислая соль A_2 содержит 0,833 % водорода по массе, а также что из 1 г A_1 можно получить A_2 при его обработке 1,51 г бромистого тионила.

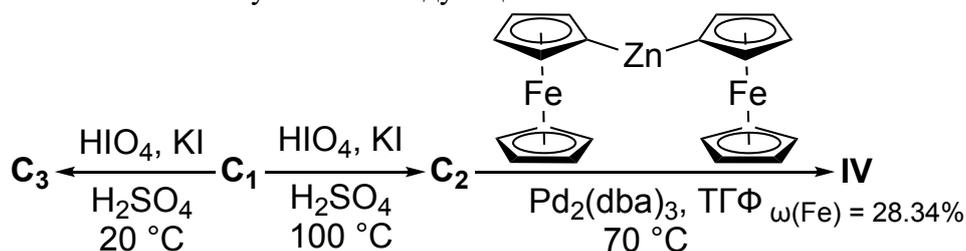
2-1. Расшифруйте схему, определив структурные формулы веществ A_1 - A_4 , **I** (всего 5 веществ) и записав уравнения реакций 1-4 (всего 4). Ответы подтвердите расчётами.

Вещество **II** образуется при взаимодействии B_1 и B_2 (реакция 5). B_1 получается, если прилить к бинарному соединению B_3 избыток соляной кислоты (реакция 6). В B_3 молярные доли элементов относятся, как 3 : 1, а массовые доли, как 3 : 2 соответственно. Соединение B_2 содержит такой же катион, как в B_3 , а анион B_2 и катион B_1 имеют одинаковую геометрию и один общий элемент.

Если вместо B_2 взять вещество B_4 ионного строения, в твёрдом состоянии катион и анион которого имеют одинаковый элементный состав, то получится **III** (реакция 7). В газовой фазе молекулы B_4 имеют строение тригональной бипирамиды.

2-2. Определите структурные формулы веществ **II**, **III** и B_1 - B_4 (всего 6 веществ), напишите уравнения реакций 5-7 (всего 3).

Вещество **IV** можно получить по следующей схеме:



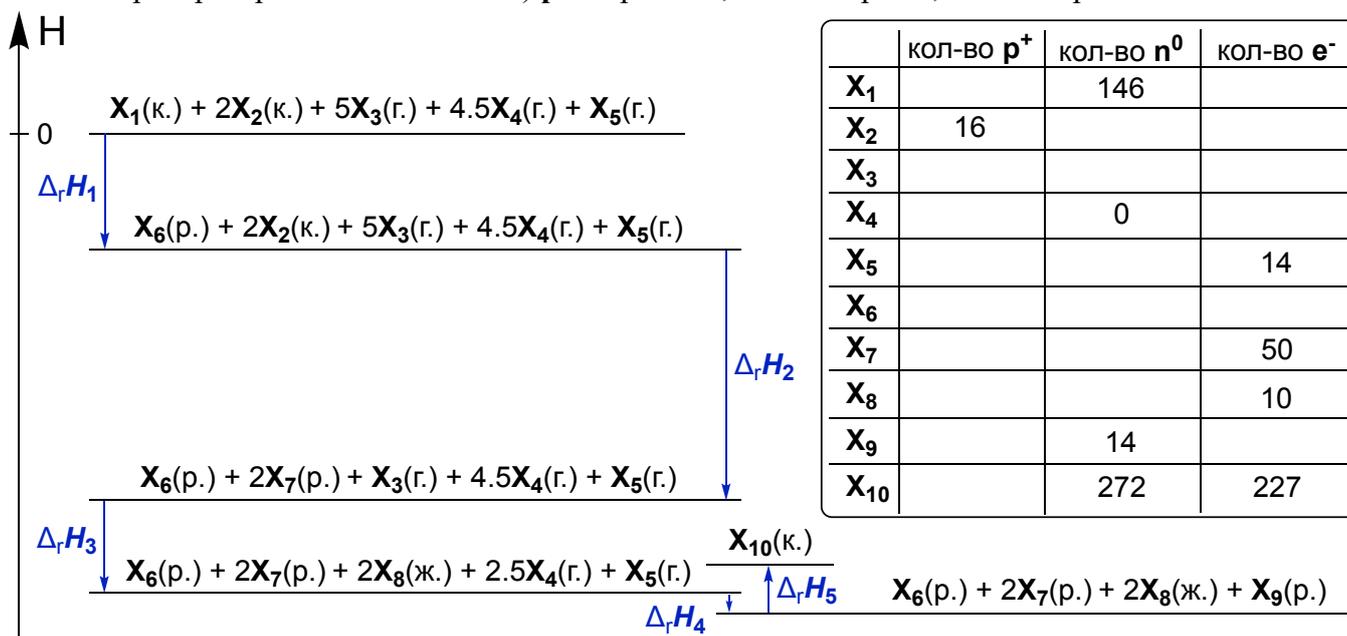
Известно, что C_2 – бинарное соединение, имеющее ось симметрии 6 порядка, C_3 – имеет ось симметрии 2 порядка, а C_1 содержит в 3 раза больше атомов водорода, чем C_3 .

2-3. Определите структурные формулы веществ C_1 - C_3 и **IV** (всего 4 вещества). Ответ подтвердите расчетами и рассуждениями.

Задача 3.

Изменение энтальпии системы при протекании в ней химической реакции можно представить в виде энтальпийной диаграммы, где по вертикальной оси откладываются значения энтальпии системы до и после реакции. Длина соединяющей их стрелки показывает изменение энтальпии системы, т.е. $\Delta_r H$.

На схеме приведена зашифрованная энтальпийная диаграмма некоторых превращений. В начальном состоянии в системе содержится 1 моль X_1 , 2 моль X_2 , 5 моль X_3 , 4,5 моль X_4 и 1 моль X_5 . Для некоторых веществ в таблице дополнительно приведены данные о составе (для наиболее распространённых изотопов) p^+ – протоны, n^0 – нейтроны, e^- – электроны.



Водные растворы X_6 нестабильны при хранении. Первый путь разложения происходит с образованием легкого газа, X_{11} (содержит 88 e⁻) и X_{12} (содержит 10 e⁻) (**реакция 6**), второй – с образованием другого легкого газа, X_{13} (содержит 90 p⁺) и некоторых элементарных частиц (**реакция 7**).

3-1. Используя обозначения $X_1 - X_{10}$, запишите уравнения реакций, соответствующих $\Delta_r H_1 - \Delta_r H_5$ (всего 5).

3-2. Определите $X_1 - X_{13}$, запишите их формулы (всего 13).

3-3. Запишите реакции разложения 6 и 7 (всего 2).

Задача 4



Из корнеплодов растения семейства Амарантовые (*Amaranthaceae*) выделяют дисахарид **A**. При взаимодействии **A** с разбавленным водным раствором бинарного соединения **X**, образуются соединения **B** и **C**, являющиеся структурными изомерами друг друга (**реакция 1**).

Вещества **A**, **B** и **C** широко применяются в пищевой промышленности.

При нагревании вещества **B** с концентрированным водным раствором **X** образуется состоящее из трех элементов вещество **D** (в виде рацемической смеси), простое вещество **Y** и вода (**реакция 2**).

При дальнейшем нагревании вещество **D** реагирует с избытком **X**, давая в качестве продуктов ахиральное бинарное соединение **E** и простое вещество **Y** (**реакция 3**).

Интересно, что если в качестве исходного вещества для взаимодействия с **X** взять соединение **C**, то мы получим тот же продукт **D**, только несколько медленнее, чем в случае **B**.

Отличить изомерные вещества **B** и **C** можно с помощью раствора вещества **Y** в NaOH. В случае вещества **C** наблюдается мгновенное обесцвечивание реакционной смеси (**реакция 4**). Для вещества **B** обесцвечивание также наблюдается, но занимает оно гораздо больше времени и на первый взгляд кажется, что реакция вовсе не протекает. Чтобы протекание **реакции 4** было более наглядным, в реакционную смесь добавляют соединение **F**. Любопытно отметить, что длительное кипячение **F** в присутствии разбавленного **X** приводит к образованию водного раствора **C** (**реакция 5**).

4-1. Как называется растение, о котором идет речь в условии задачи?

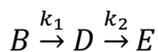
4-2. Определите вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **X** и **Y**. Приведите их структурные формулы (отражающие стереохимические особенности) и названия (всего 8).

4-3. Приведите уравнения реакций 1–5 (всего 5).

4-4. Почему для вещества **B** все-таки происходит обесцвечивание в реакции с **Y**? Приведите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

4-5. Как еще можно отличить вещества **B** и **C**? Приведите соответствующее(ие) уравнение(ия) реакции(ий).

Поскольку вещество **D** в условиях **реакции 2** со временем превращается в **E**, для обеспечения максимального выхода соединения **D** важно вовремя завершить реакцию путем охлаждения и разбавления реакционной смеси.



Зависимость концентрации вещества **D** от времени в данном случае описывается уравнением:

$[D] = [B]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$, где $[B]_0$ – начальная концентрация вещества **B**, k_1 и k_2 – константы скорости соответствующих реакций, t – время.

4-6. Выведите выражение для расчета t_{max} , при котором наблюдается максимальная концентрация **D**.

При температуре 120 °C $k_1 = 2,00 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 5,00 \times 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Исходная концентрация вещества **B** составляет 0,500 моль/л.

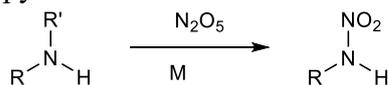
4-7. Рассчитайте t_{max} и $[D]_{max}$ в данных условиях.

4-8. Чему равна концентрация **B** в этот момент?

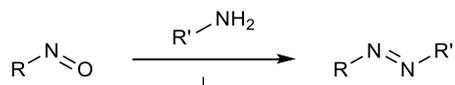
Задача 5.

Органическая химия традиционно считается химией углерода: в школьном курсе химии именно атомы углерода образуют «скелет» молекулы, тогда как остальные элементы лишь дополняют его в виде функциональных групп. Но так бывает не всегда. В данной задаче вам предстоит познакомиться с необычными соединениями, в которых привычная иерархия нарушается: атомов азота в них значительно больше, чем углерода. Уникальное строение этих веществ обуславливает их применение – от энергоёмких материалов до противоопухолевых и кардиологических препаратов.

Методы создания связей N-N значительно отличаются от методов создания C-C. Одним из методов создания связи N-N является реакция нитроаминирования. Для её осуществления вторичный амин вводят в реакцию с пентаоксидом азота; при этом важно, чтобы один из заместителей был легко окисляемой группой.

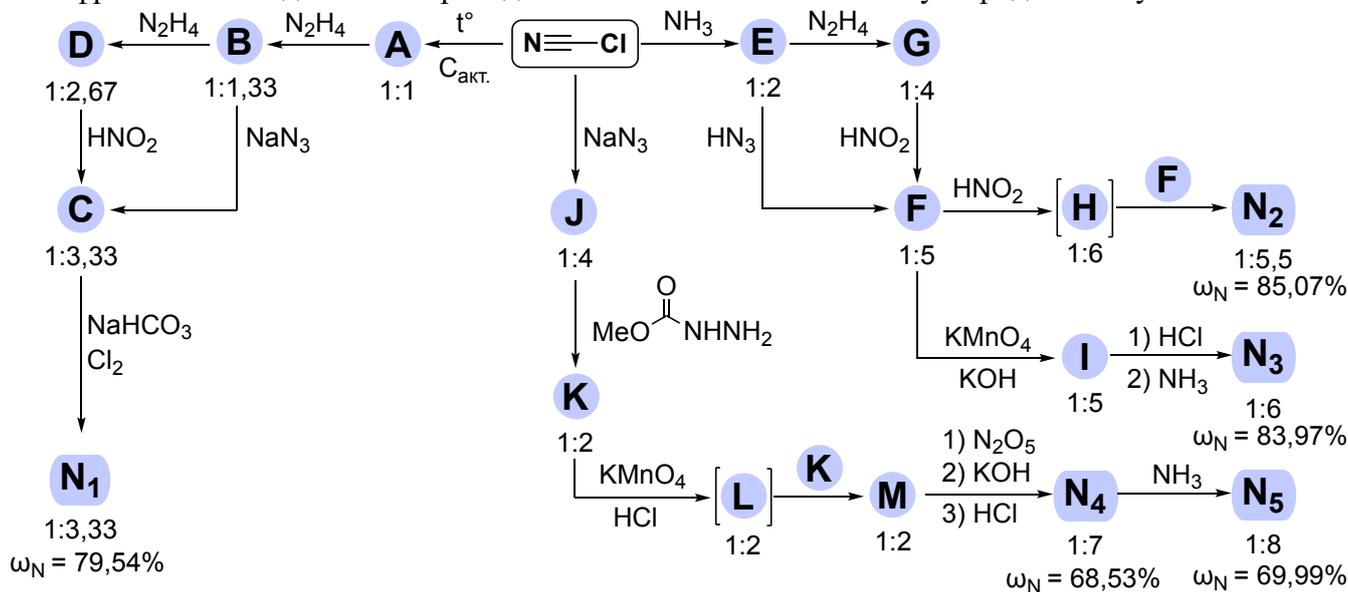


Взаимодействие аминов с нитрозирующими агентами (HNO_2 , NOBF_4) в общем случае начинается с образования соединений вида $\text{R}_n\text{H}_{3-n}\text{N}^+\text{NO}$ ($n = 1, 2, 3$). Дальнейшие превращения этого интермедиата определяются строением амина и условиями реакции. Например, такой путь реализуется в реакции Байера-Миллса, в которой нитрозосоединение реагирует с другим первичным амином в кислой среде с образованием азосоединения, что также приводит к образованию связи между атомами азота.



5-1. Какие методы создания связей N-N вы знаете? Приведите не менее двух уравнений реакций.

Ниже приведена схема получения некоторых азотсодержащих соединений. Под каждым зашифрованным соединением приведено отношение числа атомов углерода к числу атомов азота.



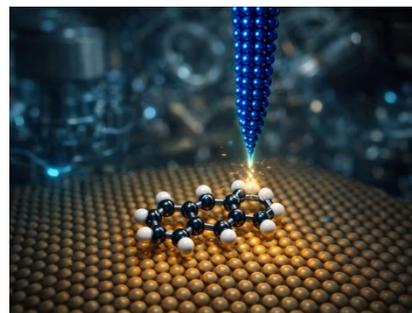
5-2. Изобразите структурные формулы соединений А – М, а также N₁ – N₅ (всего 18).

Дополнительные сведения:

1. Соединения F и K являются циклическими.
2. В реакции $\text{M} \rightarrow \text{N}_4$ на первом шаге выделяются 4 молекулы CO_2 .
3. Соединения H и L содержат две связи азот-кислород, а N₄ и N₅ – шесть.
4. Соединения I, M, N₁, N₃, N₄, N₅ содержат одинаковый структурный фрагмент.
5. Больше половины зашифрованных соединений имеют в своей структуре один и тот же гетероцикл.

Задача 6.

Идея молекулярных фабрик основана на возможности создавать вещества на уровне отдельных атомов и молекул. Для этого необходимо наблюдать, перемещать и химически модифицировать отдельные частицы. Такой уровень контроля стал возможен благодаря сканирующему туннельному микроскопу (СТМ), который регистрирует туннельный ток между металлическим острием и поверхностью, записывая карту туннельных токов $I(x,y)$. В упрощенной модели зависимость тока I от расстояния d между объектом и иглой имеет экспоненциальный вид (все величины в СИ):



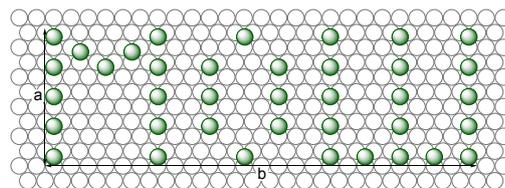
$$I(d) = I_0 e^{-2kd}, \quad k = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}$$

где $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг – масса электрона, $\Phi = 4,5$ эВ – работа выхода электронов, $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – приведенная постоянная Планка. $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Пусть на пустой поверхности на координатах $(0,0)$ находится одиночный атом ксенона. При прохождении иглы над этими координатами туннельный ток изменился в 50000 раз.

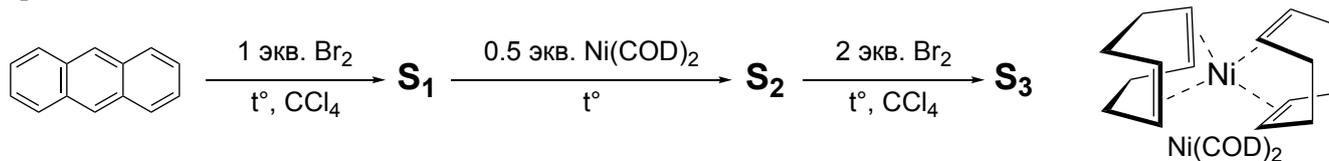
- 6-1. Туннельный ток увеличился или уменьшился при прохождении иглы над атомом ксенона?
- 6-2. Рассчитайте значение константы k , укажите размерность.
- 6-3. Определите эффективную высоту атома ксенона в нм.

СТМ позволяет помимо наблюдения передвигать атомы. Для этого иглу устанавливают над атомом и увеличивают туннельный ток. В результате этого, взаимодействие между иглой и атомом становится достаточно сильным, и атом начинает следовать за движением иглы в плоскости (x,y) . Последовательно перемещая атомы и проверяя их положение, можно выкладывать заданные изображения из отдельных атомов. Пример такой картины из атомов ксенона представлен справа. Ван-дер-Ваальсов радиус атома ксенона 216 пм.



- 6-4. Оцените размер изображения $a \times b$, ответ приведите в нм.

На подложке СТМ можно полноценно собирать молекулы с атомарной точностью. Один из примеров такого процесса – создание графеновых нанолент из мономера S_3 , синтез которого представлен на схеме:



Для проведения синтеза на подложку сублимируют несколько молекул S_3 . Затем подложку нагревают до 200°C , что приводит к разрыву связей C-Br. Образующиеся бирадикальные интермедиаты обладают достаточной энергией для диффузии вдоль поверхности и образования связей C-C, в результате чего получается полимер. Затем подложку нагревают до 400°C , что вызывает внутримолекулярное дегидрирование и образование графеновых нанолент размерами примерно 1×20 нм.

- 6-5. Оцените размеры одной молекулы антрацена, используя справочные данные о длинах связей для аренов: $l(\text{C-C}) = 0,14$ нм, $l(\text{C-H}) = 0,11$ нм.
- 6-6. Расшифруйте цепочку, укажите структурные формулы соединений S_1 - S_3 (всего 3).
- 6-7. Определите, сколько в среднем молекул S_3 необходимо для синтеза одной ленты.
- 6-8. Запишите полный процесс синтеза одной ленты из S_3 используя структурные формулы.
- 6-9. Рассчитайте, сколько времени потребуется для «поштучного» создания таких нанолент в видимых количествах (1 мг), если один цикл синтеза занимает примерно 1 час и приводит к образованию примерно миллиона нанолент.