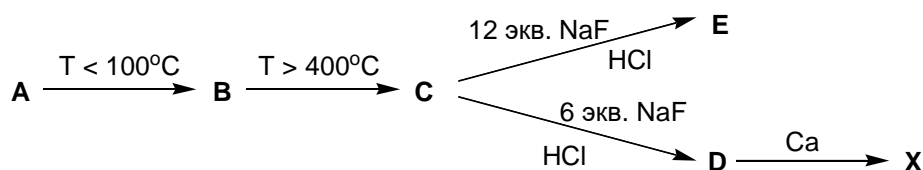


Задача 1

В 2019 году исполняется 150 лет со дня открытия Периодического закона великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Гениальность Дмитрия Ивановича заключается не только в систематизации всех известных к тому времени элементов, но и в предсказании новых, еще не известных, элементов и их свойств. Так, в 1879 году шведским химиком Ларсом Нильсоном был выделен новый элемент **X**, являющийся легким серебристым металлом с характерным желтоватым отливом и относящийся к редким и рассеянным элементам. Открытие **X** наряду с другими новыми элементами, описанными Менделеевым, стало триумфом Периодического закона, показало его предсказательную силу и привело к всемирному признанию этого фундаментального закона мироздания.

Получение **X** является очень трудной задачей, так как требует обогащения и очистки путем многократных процедур экстракции и осаждения. В конечном итоге к обогащенному раствору хлорида **X** прибавляют оксалат натрия, в результате чего образуется нерастворимое вещество **A**. При его термическом разложении на воздухе при температуре менее 100°C образуется **B**, а потеря массы составляет ~ 20%. При дальнейшем нагревании свыше 400°C образуется белое нерастворимое в воде вещество **C**. Полученный продукт **C** взаимодействует с фторидом натрия в концентрированной соляной кислоте, в результате чего осаждается **D**, кальцийтермией которого получают химически чистый металл **X**. Важно заметить, что в промышленности при осаждении **D** приходится использовать избыток фторида натрия, что приводит к образованию комплексного соединения **E** с молекулярной массой в 2.235 раза больше, чем у **D**.

1. Определите все неизвестные вещества и запишите уравнения упомянутых реакций согласно приведенной схеме:



Металл **X** способен формировать кластеры в субгалогенидных фазах, в особенности с хлором, получивших известность благодаря работам под руководством выдающегося американского ученого Дж. Корбетта. В ряду субхлоридов **F**, **G**, **H**, **I** массовая доля **X** увеличивается. **F** синтезировали сплавлением высшего хлорида металла **X** с порошкообразным **X** в мольном соотношении 4:3 соответственно, в танталовых тиглях, помещенных в вакуумированные и запаянные кварцевые ампулы. Продолжительное нагревание **F** приводит к его разложению и образованию **I**, потеря массы в этом процессе составляет 23.95%. Сплавление **F** и **H** является реакцией сопропорционирования с формированием **G**, при такой реакции

степень окисления **X** при превращении **F** в **G** изменяется на $\frac{20}{3}\%$, а при переходе **H** в **G** – изменяется на 12%. Количество атомов металла в формульной единице **F** и **H** одинаково.

2. Установите составы всех субхлоридов **F** – **I** и запишите упомянутые уравнения химических реакций.

Задача 2

Мольная доля химического элемента **X** в бинарных соединениях **A1**, **A2** и **A3** составляет 25%, а в соединении **A2** она примерно равна его массовой доле. При 0°C они представляют собой твердые вещества с ионной кристаллической решеткой, которые при умеренном нагревании разлагаются. Причем среди продуктов разложения каждого соединения обязательно присутствует хотя бы одно простое вещество. У соединения **A3**, содержащего вместо элемента **X** его самый легкий аналог по группе, существует своеобразный «зеркальный двойник» **B3** – мольная доля аналога **X** в нем равна 75%. Соединение **A1** можно получить действием при 20°C простого (газообразного при 0°C) вещества **Y** на гидроксид, образованный **X**. При этом из 1.000 г гидроксида теоретически можно получить 1.207 г **A1**.

Такой же анион, как и **A1**, содержат соединения **D1** и **D2** в кристаллическом состоянии, но они обладают гораздо меньшей устойчивостью, чем **A1**. Соединение **D1** при комнатной температуре разлагается полностью за 48 часов, а **D2** может существовать только при температурах ниже –100°C. Массовые доли углерода, водорода и азота в **D1** соответственно равны 39.33%, 9.90% и 11.47%, а **D2** не содержит углерода. Навеска **D2** при температурах выше –100°C полностью разлагается, при этом одним из продуктов разложения является твердое ионное соединение, которое при осторожном нагревании можно расплавить (при температурах выше 100°C) без разложения, масса которого в 1.65 раз меньше массы исходной навески.

1. Установите формулы **A1**, **A2**, **A3** и **B3**.
2. Приведите формулы трех соединений, имеющих такой же, как и **A1**, качественный, но иной количественный состав.
3. Установите формулы **D1** и **D2**.
4. Приведите молекулярные уравнения всех упомянутых в задаче превращений с участием **A1** – **A3**, **B3**, **D2**.
5. В листе ответов укажите пространственное строение анионов в кристаллических решетках **A1**, **A2** и **A3**.
6. Какие из бинарных соединений **A1**–**A3** можно получить прямым синтезом из простых веществ? Приведите уравнения соответствующих реакций их получения таким способом.

Задача 3

Активным компонентом катода современных литий-ионных аккумуляторов является редокс-активная соль лития, например, феррофосфат. Это соединение может быть получено нагреванием водного раствора стехиометрической смеси LiOH , H_3PO_4 и FeSO_4 при pH 7–8 (LiFePO_4 наименее растворим и, поэтому, является единственным продуктом реакции в этих условиях).

1. Запишите уравнение синтеза LiFePO_4 из перечисленных исходных веществ. Укажите стехиометрическое соотношение LiOH и FeSO_4 .
2. Какие примесные нерастворимые фазы могут образоваться наряду с LiFePO_4 при а) pH < 7 и б) pH > 8?

При заряде аккумулятора на катоде протекает реакция: $\text{LiFePO}_4 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$. Удельная емкость по заряду такого катода $q_m = 168 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что соответствует удельной энергоемкости $E_m = 580 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ (в аккумуляторе с анодом из металлического лития). Постоянная Фарадея $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

3. Запишите уравнение, связывающее емкость по заряду катода q_m , молярную массу формульной единицы активного материала M и глубину протекания реакции x . Чему равна глубина протекания катодной реакции с участием феррофосфата лития?

Для улучшения характеристик аккумулятора используют модифицированные катодные материалы, например, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Для этого материала экспериментально достигнута удельная емкость по заряду $160 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при среднем напряжении 3.8 В относительно металлического лития.

4. Для указанного катода запишите уравнение протекающей при заряде аккумулятора реакции и вычислите глубину протекания катодной реакции и удельную энергоемкость. На основании полученных данных укажите преимущества данного катодного материала перед феррофосфатом лития (заполните таблицу в Листах ответов).

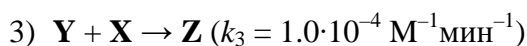
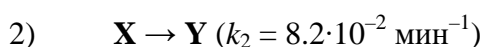
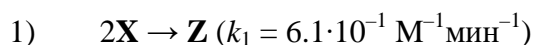
В качестве анода литий-ионного аккумулятора используют графит или сажу. Удельная емкость анода при этом составляет $372 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

5. Определите формулу соединения, образующегося на графитовом аноде при заряде литий-ионного аккумулятора, запишите уравнение протекающей реакции.
6. Рассчитайте массу литий-ионного аккумулятора, имеющего емкость, достаточную для трехкратной полной зарядки типичного смартфона (емкость батареи $3500 \text{ mA}\cdot\text{ч}$) Катод – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, анод – графит, масса прочих составных элементов равна 20% от массы аккумулятора. Примите во внимание, что максимальная емкость аккумулятора будет достигаться при соотношении масс катода и анода, соответствующем соотношению их обратных удельных емкостей.

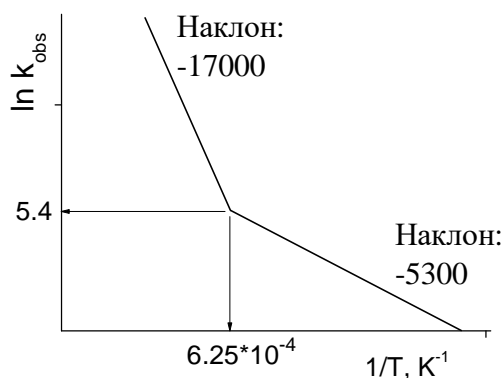
Задача 4

В химической кинетике при изучении механизмов реакций широко используется понятие «лимитирующей стадии». Этот термин относится к одному из приближённых методов анализа экспериментальных кинетических кривых. Принимается, что отдельные участки кривой или вся кривая соответствуют отдельным кинетическим стадиям, которые в данный момент определяют скорость всего совокупного процесса. При этом оказывается, что в последовательных реакциях лимитирует самая медленная стадия, а в параллельных – самая быстрая.

1. Для приведённой схемы получения **Z** (элементарные реакции в растворе) укажите лимитирующую стадию и подтвердите расчётами, рассчитав мгновенные скорости каждой реакции, если (a) $[X] = 2.0 \text{ M}$, (b) $[X] = 0.01 \text{ M}$.



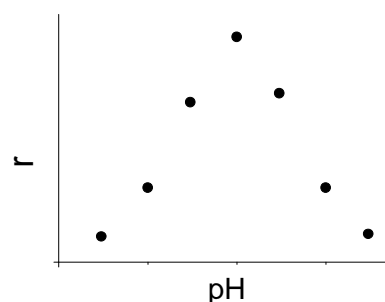
Если скорость сложной реакции определяется скоростью одной из стадий, температурная зависимость кинетики также определяется этой стадией. На графике ниже изображена зависимость логарифма наблюдаемой константы скорости (k_{obs} , измерена в ч^{-1}) от обратной температуры для конкурирующих реакций первого порядка разложения паров уксусной кислоты до метана (реакция 1) и до метанола (реакция 2). Наблюдаемый на графике излом означает, что при изменении температуры изменяется лимитирующая стадия.

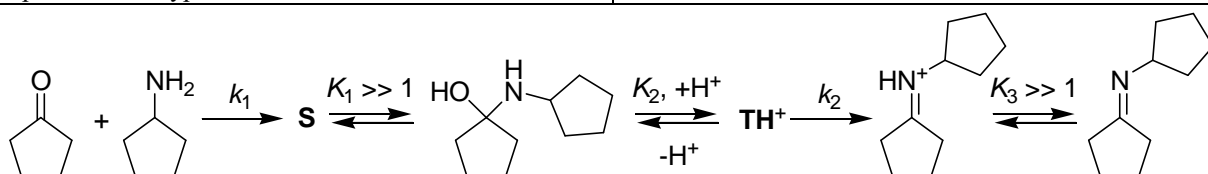


2. Запишите уравнения реакций 1 и 2.

3. Определите по данным графика энергию активации (E_a) и предэкспоненциальные множители (A) для обеих реакций при условии, что $A_1 > A_2$.

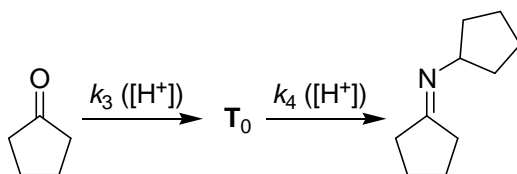
На рисунке изображён график зависимости скорости образования продукта конденсации циклопентанона и циклопентиламина от pH среды, а ниже приведен механизм конденсации.





4. Изобразите структурные формулы интермедиатов **S** и **TH⁺**.
5. Какая стадия является лимитирующей при низком pH? При высоком pH? Запишите уравнения соответствующих стадий.

Для удобства кинетического анализа приведённую выше схему можно заменить формальной эквивалентной схемой:



Здесь **T₀** представляет собой смесь **T** и **TH⁺**, причём $[T_0] = [T] + [TH^+]$, $k_3 = k_1[RNH_2]$, а константа k_4 определяется из условия $k_4[T_0] = k_2[TH^+]$. Скорость обеих стадий зависит от кислотности среды. Наблюдаемый максимум скорости соответствует смене лимитирующего процесса. Таким образом, в точке максимума $k_3([H^+]_{max}) = k_4([H^+]_{max})$.

6. Определите значение pH, при котором скорость конденсации максимальна, если $K_a(RNH_3^+) = 5 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 10^{-1}$, $k_2 / k_1 = 10^5$ и общая концентрация амина $C(RNH_2) = 1$ М.

Задача 5

Линейные (неразветвленные) соединения **A**, **B**, **C**, **D** и **E** образуют крайне значимую группу биологически активных веществ, участвующих в регуляции различных процессов в живой клетке, преимущественно в её ядре.

Сведения о массе m углекислого газа, образующегося в процессе сгорания в избытке кислорода навесок веществ **B** – **E** массой 1.00 г, и объеме V газа **X** (при н.у.), остающегося непоглощенным после пропускания продуктов сгорания через раствор щелочи, приведены в таблице. Там же указано число типов атомов элемента, образующего **X**, и водорода для каждого из веществ **B** – **E**.

Соединение	$m(CO_2)$, г	$V(X)$, мл	Число типов атомов элемента, образующего X	Число типов атомов H
B	2.175	221	2	7
C	2.21	211	2	6
D	2.00	254	1	3
E	1.78	302	1	3

1. Установите состав газа **X**, если он является простым веществом, и приведите уравнения реакций сгорания любых двух известных Вам веществ, встречающихся в живой природе, в ходе которых образуется **X**.
2. Установите молекулярные формулы соединений **B** – **E**, приведя расчеты.

3. Приведите общую формулу класса органических соединений, к которому относятся вещества **B** – **E**.

4. Можно ли однозначно установить брутто-формулы соединений **A** – **E**, исходя из данных по их полному сгоранию? Ответ обязательно подтвердите расчетом.

5. Установите все возможные структурные формулы соединений **D** и **E**.

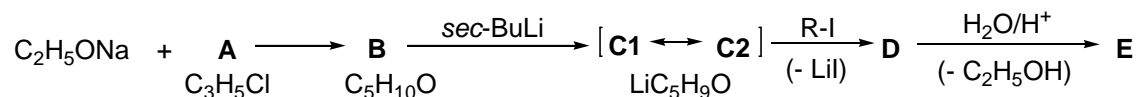
6. Изобразите структурные формулы **C** – **E**, окончательно установленные с учетом того, что эти соединения не содержат метильных групп.

E представляет собой ценный мономер в производстве пластиков. В 2015 году был предложен промышленный способ производства **E** из биомассы с использованием генно-модифицированных бактерий *E. coli*. Конечным этапом биосинтеза **E** выступает следующий ферментативный процесс, представленный в виде уравнения реакции: $A + D \rightarrow C + E$

7. Установите структурные формулы **A** и **B**, если **B** образуется из **D** в две идентичные стадии с промежуточным образованием **A**.

Задача 6

В 70-х годах был разработан метод наращивания углеродной цепи, заключающийся во взаимодействии различных электрофильных реагентов (галогенпроизводных, карбонильных соединений) с нуклеофилом **C** (которому соответствует частный случай синтона **S**), структуру карбаниона которого можно представить в виде двух резонансных структур **C1** и **C2**, а его синтез проводят по схеме:

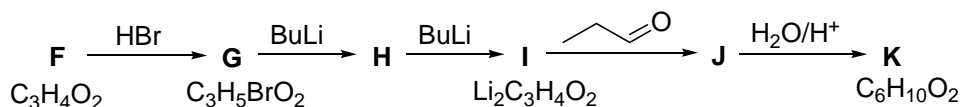


1. Расшифруйте структурные формулы **A**, **B**, **C1**, **C2**, **R-I**, **D**, **E**, если **D** – основной продукт (79%) алкилирования **C** неразветвленным алкилиодидом **R-I**, а согласно ЯМР 1H , в **D** отношение n_H при $C(sp^3)$ к n_H при $C(sp^2)$ равно 10.0.

2. Выберите из ряда синтонов **1** – **4** тот, который соответствует синтону **S** и определите для него **X** в случае использования реагента **B**.



Альтернативный метод увеличения длины цепи возможен при использовании нуклеофила **I** (которому соответствует другой частный случай синтона **S**):

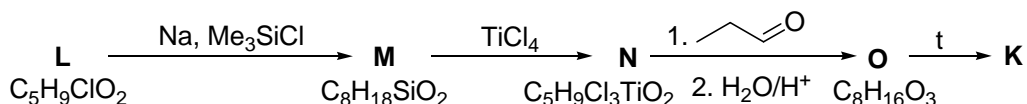


3. Установите строение **F** – **K**, если в ИК-спектре **F** присутствует широкая полоса в области $3300-2500\text{ см}^{-1}$ и сильная полоса поглощения при 1710 см^{-1} , **G** оптически неактивно, а **K** не обесцвечивает бромную воду.

Было установлено, что **I** находится преимущественно в виде таутомера **Ia**, хотя для системы $\mathbf{I} \rightleftharpoons \mathbf{Ia}$ реакционноспособной частицей выступает **I**.

4. Расшифруйте структуру **Ia**, если в его спектре ЯМР ^1H только один синглет.

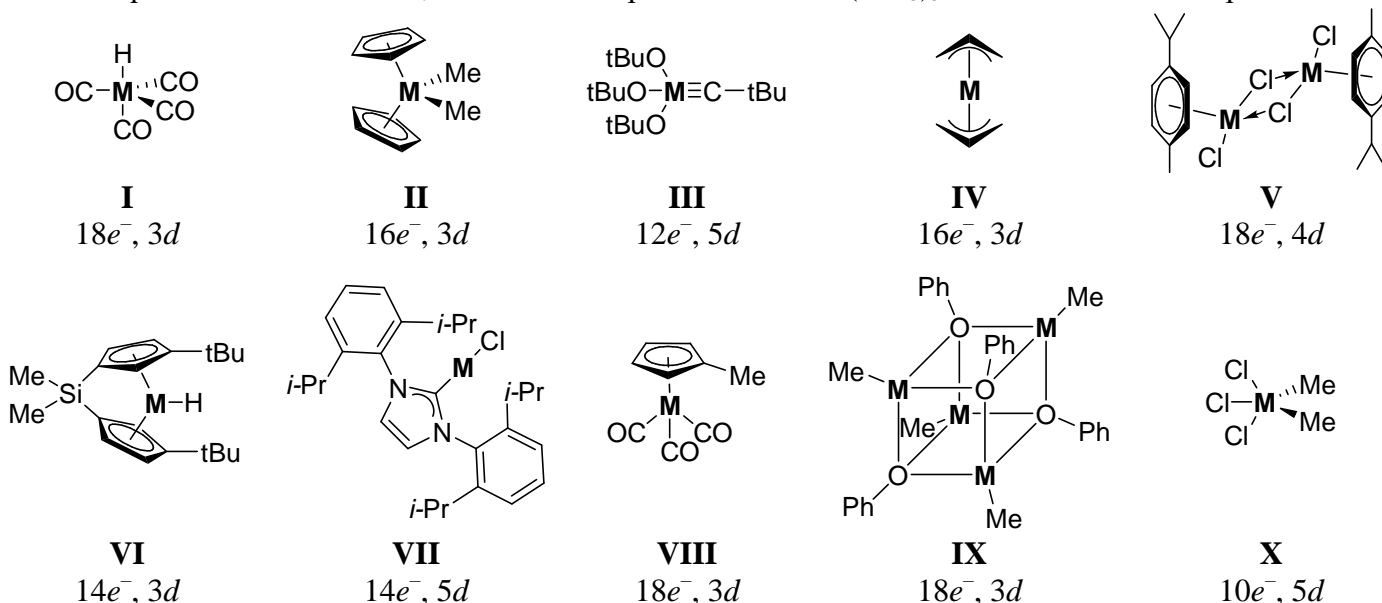
Встречный синтез **K** с использованием нуклеофила **N** (также соответствует синтону **S**) проведен по схеме:



5. Установите структурные формулы **L** – **O**, учитывая, что стадия $\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{K}$ – реакция переэтерификации, **M** – аналог формы **Ia**, а **N** – формы **I**, причем координационное число **Ti** в **N** равно 5.

Задача 7

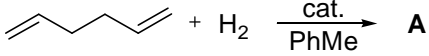
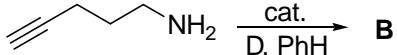
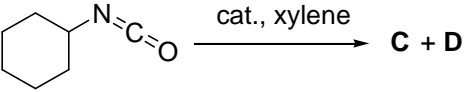
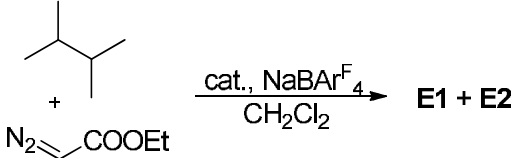
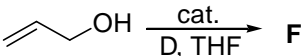
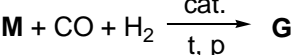
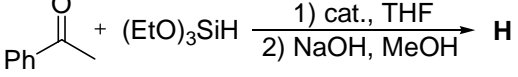
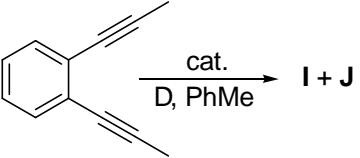
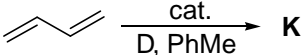
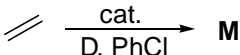
Металлоорганические соединения, содержащие связь металл–углерод, нашли широкое применение в катализе. На сегодняшний день известны катализаторы на основе переходных металлов всех групп *d*-элементов, представителями которых являются металлоорганические соединения **I** – **X** (все содержат металлы разных групп, указано общее число валентных электронов в расчёте на один атом металла и период соответствующего металла), катализирующие реакции **1** – **10**. Общее количество валентных электронов можно рассчитать как сумму валентных электронов переходного металла и электронов лигандов, участвующих в образовании комплекса. Например, соединение дибензолхром $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$ является 18-ти электронным комплексом, а катализатор Уилкинсона $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ – 16-ти электронным.



1. Определите неизвестные металлы в соединениях **I** – **X**.

2. Соотнесите соединения **I** – **X** с реакциями **1** – **10**, в которых они участвуют в качестве катализаторов, если известно, что реакции пронумерованы в соответствии с увеличением массовой доли металла в соответствующем катализаторе.

3. Определите продукты каждой реакции, указав их структурные формулы.

№	Реакция	Комментарии о продуктах реакций
1		Продукт A ($M^+ = 84$) имеет 4 сигнала в спектре ^{13}C ЯМР. Продукт стабилен при обработке водородом при повышенном давлении в присутствии Pd на угле.
2		Продукт B ($M^+ = 83$) имеет интенсивную полосу в ИК спектре при 1650 см^{-1} , при каталитическом гидрировании дает 2-метилпирролидин. В спектре ^1H ЯМР соединения B отсутствуют сигналы с $\delta > 4$ м.д.
3		Реакция происходит с выделением газа C и вещества D с $M^+ = 206$, которое имеет полосу в ИК спектре при 2115 см^{-1} и широко используется в пептидном синтезе.
4		Реакция проходит с выделением азота как статистическое внедрение карбена с образованием двух изомерных продуктов E1 и E2 в соотношении 83:17, дающих $M^+ = 172$.
5		Продукт F ($M^+ = 58$). ^1H ЯМР: 9.80 (d, 1H), 2.39–2.56 (m, 2H), 1.11 (t, 3H).
6		Основной продукт G ($M^+ = 114$) дает положительную реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином и вступает в реакцию серебряного зеркала, имеет неразветвленное строение.
7		Продукт H ($M^+ = 122$) дает положительную пробу Лукаса с ZnCl_2 в HCl .
8		В результате реакции образуется низкокипящая жидкость I ($T_{\text{кип}} = 27^\circ\text{C}$), имеющая 1 сигнал в спектре ^1H ЯМР, а также вещество J с $M^+ = 300$, имеющее ось симметрии 3-го порядка.
9		Продукт реакции K (все двойные связи имеют <i>E</i> -конфигурацию) – легкоплавкое соединение ($T_{\text{пл}} = 35^\circ\text{C}$), при восстановительном озоноллизе дает только янтарный диальдегид. Реакция K с $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ дает соединение L , имеющее ось симметрии 3-го порядка.
10		Продукт реакции M (жидкость с $T_{\text{кип}} = 63^\circ\text{C}$) используется как исходное соединение в реакции 6 .

Задача 8

В титриметрии часто используют обратное титрование, вводя избыток титранта, а по завершении реакции оттитровывая непрореагировавший титрант. Такой прием использовали при определении концентрации CO_2 , поглощенного из воздуха избытком раствора аммиака. Для этого к 5.00 мл полученного раствора добавили 20 мл раствора BaCl_2 (5% масс.), 10.00 мл 0.5000 М раствора NaOH , индикатор и избыток формальдегида, образующего с аммиаком гексаметилентетрамин (уротропин) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, и оттитровали 0.5000 М раствором HCl , израсходовав V_1 мл кислоты.

1. Запишите уравнения: а) реакции, протекающей при связывании CO_2 раствором NH_3 ; реакций, в которые вступает формальдегид: б) с аммиаком; с) с образовавшейся солью аммония.

2. Какая форма CO_2 преобладает в водном растворе при рН 8.0? Ответ обоснуйте. Константы кислотности угольной кислоты: $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

3. а) Какова роль добавленной соли бария? Запишите в ионной форме уравнение реакции, в которую вступает ион бария. На что расходуется добавленная щелочь? Запишите уравнение реакции. На что расходуется HCl при титровании в присутствии BaCl_2 и использовании фенолфталеина в качестве индикатора (переход окраски происходит при рН ~ 8)? Запишите реакцию (учтите, что в ходе титрования HCl не растворяет осадок).

б) На что расходовалась бы HCl в ходе описанного определения CO_2 , если бы к смеси *не* добавляли соль бария? Запишите уравнения этих реакций в ионном виде.

4. а) Рассчитайте содержание CO_2 (моль/л) в анализируемом растворе аммиака, если объем затраченной соляной кислоты $V_1 = 9.80$ мл.

б) Какой объем HCl при титровании был бы получен в отсутствие соли бария?

5. Оттитрованный по данной методике раствор аммиака, содержащий некоторый избыток HCl и имеющий рН 4.0, декантировали и оставили в лаборатории в закрытом сосуде. Через 1 месяц рН смеси стал равен 4.4.

а) Какая реакция могла привести к такому изменению?

б) Как изменился бы рН смеси при хранении ее в течение такого же времени, если бы начальное значение рН равнялось 3.0? Выберите правильный вариант на листе ответов.