

**Задания**  
**Второго теоретического тура**

## Неорганическая химия

### Задача 1

#### Необузданный нрав бертолетовой соли.

Знаменитый порох Бертолле был разработан Антуаном Лавуазье и Клодом Бертолле в 1786 году на основе дымного пороха в результате замены селитры хлоратом калия. Новый порох на тот момент имел наибольшую силу взрыва и стал активно использоваться на производстве.

Но 12 мая 1899 года в городке Сент-Галепсо возле Ливерпуля случилась непредвиденная катастрофа. Неизвестно каким образом искра от бочки, которую закатывали в цех, попала на пропитанную бертолетовой солью деревянную раму кристаллизатора. Огонь вспыхнул мгновенно высотой выше 200 м и охватил весь завод. 156 тонн продукта за короткое время превратились в раскаленный поток, который сжигал все на своем пути. И вдруг раздался страшный взрыв, в результате которого были полностью разрушены завод, близлежащие постройки, и соседнее газохранилище. В довершении ко всему, в тот момент проходящий мимо поезд сошел с рельсов.

В связи с этой катастрофой из-за повышенной склонности к детонации дальнейшее использование пороха Бертолле было ограничено. Сама соль стала символом пиротехники, а фанатов этой науки иногда называют «бертолетами».

1. Порох характеризуется двумя важнейшими показателями: теплотой горения  $Q$  (ккал/кг), то есть теплотой, выделяемой при полном сгорании<sup>1</sup> 1 кг пороха (1 кал равна 4,18 Дж), и объемом газообразных продуктов  $V$  (л/кг), выделившихся при сгорании 1 кг пороха при приведении параметров к н. у. На основании термохимических данных рассчитайте теплоту сгорания и объем газообразных продуктов для дымного пороха состава:  $\text{KNO}_3$  - 74,9 %;  $\text{C}$  - 13,3 %;  $\text{S}$  - 11,8 % (по массе).

Вещество	KCl	KClO <sub>3</sub>	KClO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> S	KNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$Q_{\text{обр. кДж/моль}}$	435,9	391,2	430,1	428,4	493,2	296,9	393,5

<sup>1</sup>

Здесь и далее под сгоранием подразумевается горение в закрытом объеме без притока окислителя извне.

2. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении хлоратного пороха. Рассчитайте теплоту горения пороха и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании а) серы, б) углерода.

3. Напишите уравнения реакций, происходящих при горении пороха с использованием перхлората калия. Рассчитайте теплоту его горения и объем газообразных продуктов при минимальном (0 %) содержании в нем а) серы, б) углерода.

4. Напишите по две реакции получения хлората и перхлората калия.

### Задача 2

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН является признанным мировым лидером по свойствам получаемых сцинтилляционных кристаллов. Так, в 2012 г. в ИНХ СО РАН по методу Чохральского был получен монокристалл  $\text{ABO}_4$ , обладающий непревзойденной способностью к разделению сигналов от  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -излучений при очень низкой температуре (20–30 мК). Такое свойство позволяет считать монокристаллы  $\text{ABO}_4$  весьма перспективной системой для попыток детектирования двойного безнейтринного  $\beta$ -распада. Дело в том, что столь низкая температура дает возможность количественного измерения разницы тепловых эффектов при обычном и безнейтринном распадах, что в свою очередь позволит определить точную массу нейтрино.

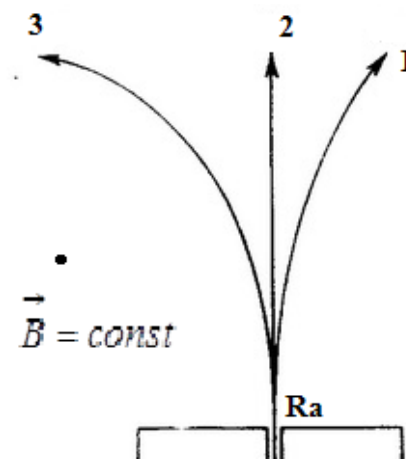


Навеска металла **Б** массой 192 мг реагирует при нагревании с 30 % азотной кислотой с образованием гидратированного оксида  $\text{BO}_x \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 89,6 мл бесцветного газа (измерено при н. у.), мгновенно приобретающего на воздухе бурый цвет. Навеска высушенного до постоянной массы оксида  $\text{BO}_x$  массой 0,288 г при 650 °С восстанавливается водородом с образованием 0,256 г оксида

$\text{BO}_{x-1}$ .

1. Запишите в общем виде уравнения реакций металла **Б** с азотной кислотой и оксида  $\text{BO}_x$  с водородом. Установите металл **Б**.

Самым простым способом определения состава радиоактивного излучения является наблюдение отклонения траекторий компонентов излучения в постоянном магнитном поле.

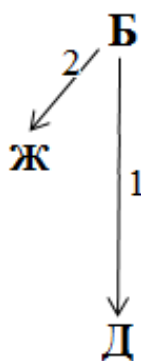
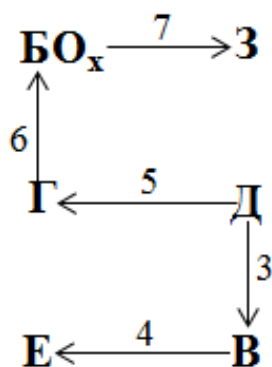


2. Сопоставьте приведенные на рисунке траектории 1–3 с  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -излучениями.

**А** – белый с голубоватым оттенком, мягкий и легкоплавкий металл, легко растворяющийся в соляной кислоте, натриевой щелочи и концентрированном растворе аммиака.

3. Установите металл **А**, напишите уравнения реакций. Дополнительно известно, что в 1 моле  $\text{ABO}_4$  содержится  $6,26 \cdot 10^{25}$  электронов.

На приведенной схеме зашифрованы превращения металла **Б** и его соединений.



- 1)  $\text{Б} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{Д}$ ;
- 2)  $\text{Б} + \text{COCl}_2 \xrightarrow{750^\circ\text{C}} \text{Ж}$ ;
- 3)  $\text{Д} + \text{CO} + \text{Al} \xrightarrow{100^\circ\text{C}, \text{p}} \text{В}$ ;
- 4)  $\text{В} + \text{I}_2 \xrightarrow{105^\circ\text{C}} \text{Е}$ ;
- 5)  $\text{Д} + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Г}$ ;
- 6)  $\text{Г} + \text{O}_2 \xrightarrow{400-600^\circ\text{C}} \text{BO}_n$ ;
- 7)  $\text{BO}_n + \text{NaOH} \rightarrow \text{З}$ .

Соединения **Г–Ж** – бинарны (состоят из атомов двух элементов). Вещество **Д** в твердой фазе образовано нейтральными димерными молекулами, представляющими собой два октаэдра с общим ребром, в центре которых находятся атомы **Б**. Соединение **Ж** имеет ионное строение, причем его катион

представляет собой четырехзарядный октаэдрический кластер, в вершинах которого расположены атомы металла **Б**. Над центром каждой из граней октаэдра находится по одному атому хлора, связанному с каждым из атомов **Б**, расположенных на этой грани. Молекула **В** содержит один атом металла **Б** в нулевой степени окисления и подчиняется правилу 18 электронов, массовая доля **Б** в веществе **Е** составляет 20,13 %. Соединение **Г** встречается в природе в виде минерала молибденита, жирного на ощупь и оставляющего следы на бумаге, что связано с его слоистым строением.

4. Расшифруйте схему превращений (установите формулы соединений **В–З**), напишите уравнения реакций 1–7.

5. Какое отношение имеет эта схема к всероссийской олимпиаде школьников по химии 2015 г?

### Задача 3

Гравиметрия – один из самых древних методов химического анализа. Суть его заключается в выделении вещества (или смеси веществ) из раствора и установлении его массы путем взвешивания. При этом определяемый компонент, как правило, осаждают в виде нерастворимого соединения (осаждаемой формы), которое в дальнейшем отделяют фильтрованием, высушивают и прокаливают для получения соединения известной стехиометрии (гравиметрической формы), которое может существенно отличаться по составу от осаждаемой формы. Гравиметрическую форму взвешивают и рассчитывают массу определяемого компонента. Иногда гравиметрической формой является газ, в этом случае его массу находят по разности масс осадка до и после прокаливания.

Представьте, что Вы перенеслись на много лет назад и оказались в химической лаборатории. В ней работает химик Колбочкин. В распоряжении Колбочкина всего 3 реактива:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (водный раствор),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) и  $\text{HCl}$  (конц.). В лаборатории есть мерный цилиндр, воронка для фильтрования и

бумажные фильтры, дистиллированная вода, а также печь для прокаливания.

Перед Колбочкиным была поставлена задача проанализировать природную минеральную воду, содержащую ионы  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . В распоряжении химика оказался 1 л минеральной воды.

Чтобы выяснить состав воды, Колбочкин проделал следующие эксперименты:

1. Упарил весь объем воды до сухих солей и прокалил твердый остаток, так чтобы произошло разложение гидрокарбонатов и кристаллогидратов, но не карбонатов кальция и магния. Затем он взвесил остаток после прокаливания; его масса оказалась равной  $m_1 = 3,88$  г

2. Прибавил к этому остатку небольшое количество некоторого реактива из имеющихся (назовем его «реактив 1») – при этом часть остатка растворилась. Снова упарил смесь и прокалил в атмосфере хлористого водорода до безводных солей. Масса нового остатка составила  $m_2 = 4,06$  г.

3. К полученному таким образом остатку прибавил избыток другого реактива (назовем его «реактив 2») – часть остатка также растворилась. Упарил полученную смесь и снова прокалил до безводных солей. Масса этого остатка составила  $m_3 = 4,65$  г.

4. Добавил к полученному остатку воду и тщательно перемешал. Отфильтровал и прокалил нерастворившийся осадок до полного обезвоживания. Взвесил его:  $m_4 = 1,36$  г.

5. К прозрачному фильтрату прибавил избыток еще одного реактива из имеющихся («реактив 3»). Отфильтровал выпавший осадок и прокалил. Взвесив сухой остаток, представляющий собой оксид, нашел, что его масса составляет  $m_5 = 0,17$  г.

***Выполните следующие задания:***

1) Установите, какие реактивы зашифрованы под названиями «реактив 1», «реактив 2» и «реактив 3».

2) Ответьте на вопрос: почему на 2-ой стадии анализа Колбочкин осуществлял прокаливание в атмосфере хлористого водорода? Ответ подтвердите соответствующим уравнением реакции.

3) По имеющимся данным определите массовое содержание (г/л) каждого указанного иона в минеральной воде и ее общую минерализацию (сумму массовых концентраций всех ионов). При расчете используйте следующие значения относительных атомных масс элементов: Н – 1, С – 12, О – 16, Cl – 35,5, S – 32, Na – 23, Ca – 40, Mg – 24.

4) Попытайтесь сформулировать общие основные требования к осаждаемой и гравиметрической формам.

5) В гравиметрии вводится понятие гравиметрического фактора. Это коэффициент, при умножении на который массы гравиметрической формы, определяемой взвешиванием, мы получаем массу определяемого компонента (элемента, иона, соединения и др.). Рассчитайте гравиметрический фактор при определении хлорид-ионов, если гравиметрической формой является AgCl ( $M(\text{Ag}) = 107,9$  г/моль,  $M(\text{Cl}) = 35,5$  г/моль) и гравиметрический фактор при определении железа, если гравиметрической формой является  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $M(\text{Fe}) = 55,8$  г/моль,  $M(\text{O}) = 16,0$  г/моль). Выведите формулу для расчета гравиметрического фактора при определении  $n$ -валентного элемента молярной массой  $m$  в виде его оксида.

#### Задача 4

Квантовая точка – это наночастица полупроводникового вещества, обладающая новыми квантовыми свойствами благодаря своему малому размеру и являющаяся эффективным источником света. Квантовые точки веществ А, Б и В флуоресцируют в УФ-области, Г в видимой, а Д и Е в ближней ИК-области. Получают квантовые точки, как правило, химическим осаждением из пересыщенного раствора. Зарождение и рост зародышей в растворе приводит к форме нанокристаллов, близкой к сферической. Для синтеза наночастиц вещества Г на первой стадии проводят обменную реакцию (реакция 1),

смешивая ацетат металла **Ж** с олеиновой кислотой. Полученный прекурсор растворяют в высококипящем неполярном растворителе октадецене-1, нагревают до 260 °С, а затем в систему впрыскивают раствор  $(C_8H_{15})_3PI$ , в результате чего (реакция 2) получают «раствор» (на самом деле взвесь наночастиц) квантовых точек.

Для установления состава вещества **А** «раствор», содержащий 200,0 мг наночастиц **А**, нагрели с концентрированной азотной кислотой (реакция 3). Полученный раствор разделили на две равные части. Первую половину раствора нейтрализовали, а затем добавили раствор гидроортофосфата аммония, что привело к выпадению белого осадка (реакция 4), содержащего 35,87 % кислорода по массе. Осадок отфильтровали и прокалили (реакция 5). Масса остатка составила 156,3 мг, а массовая доля металла в нем 42,92 %. К другой части раствора добавили небольшое количество раствора аммиака, в результате чего выпал белый осадок (реакция 6), который растворился в избытке реагента (реакция 7).

К другому «раствору», содержащему 400,0 мг наночастиц **Д**, добавили пероксид водорода, что привело к образованию белого осадка (реакция 8, раньше применялась в реставрации старых почерневших картин), способного растворяться в концентрированных растворах щелочей (реакция 9) с образованием комплексных соединений. Осадок выделили и высушили. Масса осадка составила 506,9 мг, а массовая доля металла в нем 68,32 %.

К еще одному такому «раствору» (300,0 мг наночастиц **Б**) прилили концентрированную соляную кислоту, в результате чего (реакция 10) образовался бесцветный раствор и выделился газ с запахом тухлых яиц. При добавлении к полученному раствору разбавленного раствора гидроксида натрия выпал белый осадок (реакция 11). Осадок прокалили (реакция 12) и взвесили, его масса составила 266,6 мг.

Известно, что соединения **А** – **Е** бинарные (двухэлементные), причем вещества **А**, **Б** и **Д** имеют общий неметалл **З**, а вещества **В**, **Г** и **Е** – общий неметалл **И**. Дополнительно известно, что вещества **А** и **В**, **Б** и **Г**, **Д** и **Е**

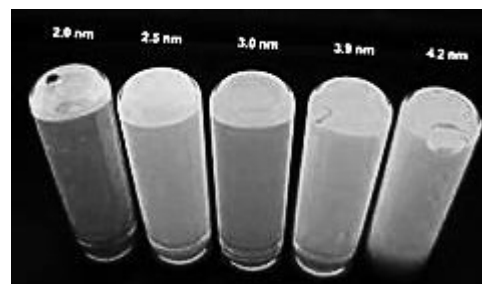


попарно содержат по одному общему металлу. Молярные массы **З** и **И** отличаются в 2,46 раза, а массовые доли неметалла **И** в соединениях **В**, **Г** и **Е** составляют 54,7, 41,3 и 27,6 % соответственно.

1. Установите неметаллы **Ж** и **И**, а также формулы веществ **А – Е**.

2. Напишите уравнения описанных в задаче реакций (1–12). Массовая доля углерода в олеиновой кислоте ( $C_xH_{2x-1}COOH$ ) составляет 76,6 %.

Интересной особенностью квантовых точек является так называемый «синий сдвиг». Его суть заключается в том, что цвет флуоресценции квантовых точек в первую очередь зависит от размера наночастицы. Поэтому, подбирая размер наночастиц, можно регулировать излучаемый цвет.



3. Для излучения света красного диапазона необходимо взять наночастицы вещества **Г** с диаметром 3,1 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). Найдите количество формульных единиц **Г** в такой квантовой точке, если **Г** имеет плотность  $5,82 \text{ г/см}^3$ .

Наночастицы **Г** имеют низкий квантовый выход флуоресценции (не более 5 %). Для повышения фотостабильности их покрывают слоем более широкозонного полупроводника со схожими структурой и составом, который значительно повышает яркость флуоресценции.

4. Рассчитайте массовую долю металла **Ж** в составе такой частицы **Г**, покрытой тонким слоем вещества **А**. Плотность **А** примите равной  $4,09 \text{ г/см}^3$ . Диаметр внутренней сферы (чистое вещество **Г**) составляет 3,5 нм, внешней (вместе с нанесенным покрытием) 4,5 нм.

### Задача 5

Важнейший биогенный элемент **Х** относится к редким и чрезвычайно рассеянными элементам. Его содержание в морской воде составляет всего 20–30 мг на тонну, однако некоторые организмы обладают удивительной способностью его накапливать. Особенно много элемента **Х** содержится в

водорослях (~5 г на тонну ламинарии, т. е. морской капусты). У животных и человека этот элемент входит в состав так называемых тиреоидных гормонов, вырабатываемых щитовидной железой и оказывающих многостороннее воздействие на рост, развитие и обмен веществ. Для нормального метаболизма среднему человеку требуется получать с пищей всего 0,2 мг элемента X в сутки, однако его недостаток в продуктах питания вызывает тяжёлые заболевания. Чтобы восполнить дефицит элемента X в организме человека, в настоящее время используется изящный способ его доставки на каждый обеденный стол.

1. Установите элемент X. Вычислите массу морской капусты, которая может удовлетворить ежедневную потребность человека в этом элементе.

2. В какой продукт добавляют соединения элемента X, чтобы обеспечить его попадание на «каждый обеденный стол»? Приведите два примера (формулы и названия) используемых для этой цели соединений элемента X с разными степенями окисления. Какая из этих добавок является предпочтительной и почему?

Известны 37 изотопов элемента X, однако стабилен только один из них,  ${}^N\text{X}$ , природное содержание которого близко к 100 %. Из радиоактивных изотопов наибольшее практическое значение имеет изотоп  ${}^{N+4}\text{X}$ , который является весомым продуктом деления урана, плутония и, косвенно, тория, составляя, например, до 3 % продуктов деления  ${}^{235}\text{U}$  [реакция 1]. Способность элемента X избирательно накапливаться щитовидной железой (концентрация в 30 раз больше чем в остальных участках организма) используется современной медициной для радиотерапии такого серьезного ее заболевания как карцинома (раковая опухоль). После хирургического вмешательства в тканях железы остаются очаги опухолевых клеток (метастазы), для разрушения которых пациенту прописывают прием препарата изотопа  ${}^{N+4}\text{X}$ . Его лечебное действие определяется мощным локальным  $\beta$ -излучением [реакция 2], эффект которого распространяется лишь на несколько миллиметров от «захвативших» препарат клеток. Сравнивая этот метод с дистанционной лучевой терапией, следует отметить, что в этом случае на ткани, окружающие щитовидную железу,

оказывается примерно в 50 раз меньший лучевой эффект. Это существенно снижает вероятность поражения здоровых тканей и последующих осложнений.

3. Установите значение числа  $N$ , напишите уравнения ядерных реакций [1] и [2]. В реакции [1], кроме изотопа  ${}^{N+4}\text{X}$ , получается несколько нейтронов (для нашей реакции примем, что их 2) и еще одно нестабильное ядро.

4. Помимо  $\beta^-$ -излучения в процессе распада изотопа  ${}^{N+4}\text{X}$  испускается  $\gamma$ -излучение. С какой целью медикам может потребоваться регистрация этого второго вида излучения и почему для этой цели  $\gamma$ -излучение оказывается более предпочтительным, чем  $\beta^-$ ?

Основным способом получения изотопа  ${}^{N+4}\text{X}$  для медицинских целей является процесс активации ядер элемента  $\text{Y}$  тепловыми нейтронами [реакция 3] с последующим  $\beta^-$ -распадом образующегося дочернего ядра [реакция 4]. Облучение природного  $\text{Y}$  позволяет получить почти чистый  ${}^{N+4}\text{X}$  как единственный среди продуктов реакции изотоп с периодом полураспада более нескольких часов.

Для получения продажной формы радиопрепарата простое вещество элемента  $\text{X}$  выделяют из реакционной смеси перегонкой и растворяют в растворе гидроксида калия [реакция 5]. К образующемуся слабощелочному раствору добавляют небольшой избыток дисульфита калия [реакция 6] и получают готовый раствор препарата.

5. Напишите уравнения реакций [3–6]. Для реакции [3] возьмите ближайший к  ${}^{N+4}\text{X}$  природный изотоп  ${}^{N+3}\text{Y}$ .

Доза препарата составляет  $\sim 100$  мг (два раза в день по 50 мг) в расчете на изотоп  ${}^{N+4}\text{X}$ . Время полувыведения препарата из организма составляет  $\sim 120$  сут. Период полураспада самого изотопа  ${}^{N+4}\text{X}$  около 8 суток. Известно, что для реакции первого порядка (в том числе и радиоактивный распад) время полупревращения  $t_{0,5} = \ln 2 / k$ , где  $k$  – константа скорости реакции; концентрация вещества зависит от времени согласно уравнению  $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ .

6. Считая, что выведение из организма является реакцией первого порядка, оцените суммарное (эффективное) время полужизни препарата в организме (с

точностью до десятых долей суток) с учетом ещё и радиоактивного распада.

7. Пациент принял первую пилюлю в 9:00 утра, вторую – в 19:00 того же дня. Через какое время после приема второй пилюли количество радиоактивного **X** в его организме составит менее 10 % (практически полностью безопасный уровень) от полной дозы 100 мг.

### Задача 6

Фиолетовая нерастворимая в воде соль **A** массой 0,595 г, содержащая переходный металл **M**, полностью растворяется в избытке соляной кислоты (*реакция 1*) с выделением 112 мл (н.у.) газа **B** с плотностью 1,964 г/л. При упаривании полученного раствора выпадают розовые кристаллы соединения **C**, длительное высушивание которого (*реакция 2*) при 140°C приводит к соединению **D** голубого цвета.

Такое же количество соли **A** взаимодействует с 1,46 г кислоты **Y** в 4 мл воды при 70°C (*реакция 3*). По окончании выделения газа **B** в реакционную смесь красно-фиолетового цвета добавляют по каплям 1,5 мл 30%-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (*реакция 4*). При этом раствор становится темно-фиолетовым. После непродолжительного нагревания раствор охлаждают и медленно добавляют к нему 2,8 г 10%-ного раствора  $\text{KOH}$  (*реакция 5*). Из полученного раствора при стоянии выпадают темно-фиолетовые, почти черные кристаллы соединения **Z**<sub>1</sub>.

**Z**<sub>1</sub> устойчиво к действию разбавленных растворов щелочей, однако при кипячении с концентрированной щелочью из раствора **Z**<sub>1</sub> выпадает коричневый осадок **E**, а раствор обесцвечивается (*реакция 6*). При подкислении хлорной, азотной или серной кислотами **Z**<sub>1</sub> переходит в **Z**<sub>2</sub>, не содержащее калия (*реакция 7*). Добавление к **Z**<sub>2</sub> избытка разбавленного раствора  $\text{KOH}$  приводит к образованию **Z**<sub>1</sub>. Соединение **Z**<sub>2</sub> примерно в 100 раз хуже растворимо в воде, чем **Z**<sub>1</sub>. При нагревании и **Z**<sub>1</sub>, и **Z**<sub>2</sub> выделяют одно и то же низкомолекулярное вещество **F**, однако для **Z**<sub>1</sub> процесс завершается при температуре 105°C, а для **Z**<sub>2</sub> – только при температуре 145°C. При этом **Z**<sub>1</sub> теряет 4,46%, а **Z**<sub>2</sub> – 4,92% по массе.

Известно, что **Y** – четырехосновная кислота с молекулярной массой меньше 300 г/моль, содержащая 41,09; 5,48; 9,59 и 43,84% углерода, водорода, азота и кислорода по массе, соответственно. Молекула **Y** содержит 3 типа атомов водорода и не содержит связи N-N. Динатриевая соль кислоты **Y** (соединение **G**) является распространенным реагентом в аналитической химии.

Вещество	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>Z<sub>1</sub></b>	<b>Z<sub>2</sub></b>
Массовая доля <b>M</b> , %	24,77	45,39	64,10	14,575	16,09
Цвет	Розовый	Голубой	Коричневый	Темно-фиолетовый	Темно-фиолетовый

### Задания.

1. Напишите уравнения *реакций 1 и 2*. На основании расчетов обоснуйте выбор металла **M**. Состав **A – D** также подтвердите расчетами.

2. Напишите уравнения *реакций 3 – 7*. Состав **Z<sub>1</sub>**, **Z<sub>2</sub>**, **Y**, **E** и **F** подтвердите расчетами. Для **Y**, **Z<sub>1</sub>** и **Z<sub>2</sub>** изобразите структурные формулы. Приведите формулу вещества **G**. Каково применение **G** в аналитической химии?

3. Объясните различие в растворимости **Z<sub>1</sub>** и **Z<sub>2</sub>** в воде.

4. Почему подкислять раствор **Z<sub>1</sub>** с целью получения **Z<sub>2</sub>** можно серной, азотной или хлорной кислотами? Что может получиться, если для подкисления использовать соляную кислоту? Приведите структурную формулу возможного продукта.

5. Почему отщепление «низкомолекулярного вещества» от **Z<sub>2</sub>** требует большей температуры, чем тот же процесс для **Z<sub>1</sub>**?

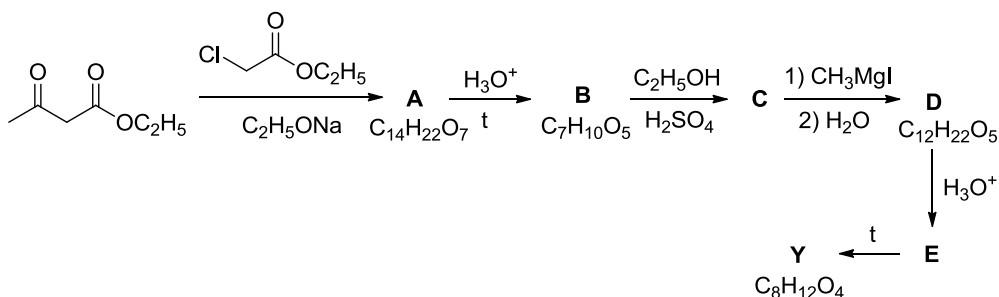
## Органическая химия

### Задача 1

В эфирных маслах кардамона и майорана содержится одноатомный спирт **X** ( $t_{\text{кип}} = 219\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0.943\text{ г/мл}$ ), обладающий запахом сирени и применяющийся для приготовления душистых и пищевых эссенций. Известно, что при взаимодействии 4.9 мл **X** с избытком металлического натрия при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  выделяется 385 мл  $\text{H}_2$ .

1. Рассчитайте молекулярную формулу **X**.

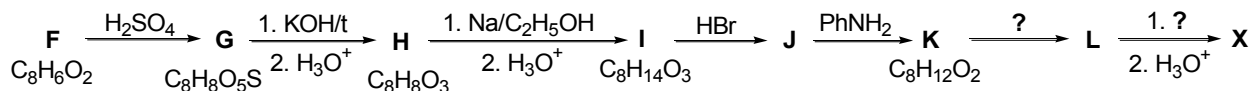
Строение **X** впервые установил русский химик-органик Е. Е. Вагнер, который использовал для этого реакции окисления. При обработке **X** подкисленным раствором  $\text{KMnO}_4$  при нагревании образуется в основном эквимольная смесь уксусной кислоты и кислоты **Y**. Структура последней была подтверждена ее встречным синтезом:



2. Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **Y**.

3. Установите строение **X**, если его превращение в **Y** включает в себя образование кетона, который окисляется с образованием **E**. Учтите, что окисление несимметричных кетонов идет преимущественно со стороны менее гидрогенизированного атома углерода.

Один из первых синтезов **X** был осуществлен согласно следующей схеме:



4. Напишите структурные формулы соединений **F – L**.

В кислой среде **X** изомеризуется в бициклическое соединение **Z**, молекула которого содержит плоскость симметрии. В виде препарата под названием «Эвкалиптол» это соединение, обладающее противомикробными и

противовоспалительными свойствами, используется для местного применения в ЛОР-практике.

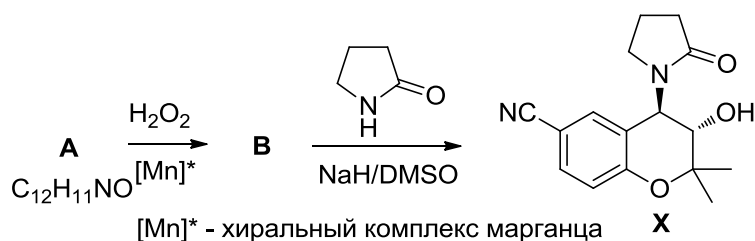
5. Напишите структурную формулу соединения **Z**.

## Задача 2

### Активаторы калиевых каналов

АТФ-чувствительные калиевые каналы присутствуют в эндокринных клетках, клетках гладкой мускулатуры и скелетной мышечной ткани и др. Эти каналы участвуют в важных физиологических процессах: секреции гормонов, сокращении гладких мышц, выделении нейромедиаторов. Работу калиевых каналов можно регулировать с помощью специальных веществ – активаторов. Такие вещества активно используются в медицине для лечения гипертонии и стенокардии, а также в качестве бронхолитиков.

Одним из наиболее распространённых активаторов калиевых каналов является кромакалим (**X**). Это соединение можно получить по следующей схеме из соединения **A**.

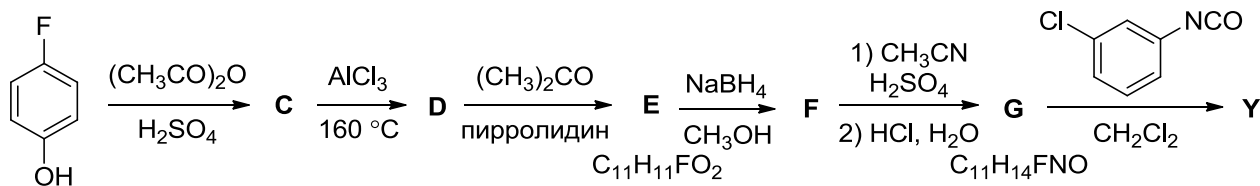


1. Приведите структурные формулы соединений **A–B**.

2. Почему на первой стадии синтеза используется именно хиральный комплекс?

С целью получения препарата, понижающего секрецию инсулина в  $\beta$ -клетках поджелудочной железы, но при этом минимально воздействующего на клетки гладкой мускулатуры, в 2006 году бельгийскими учёными был синтезирован ряд веществ сходной структуры, которые, как и кромакалим, содержат хромановую (дигидробензопирановую) гетероциклическую систему. Наиболее эффективным и селективным оказалось соединение **Y**, схема синтеза

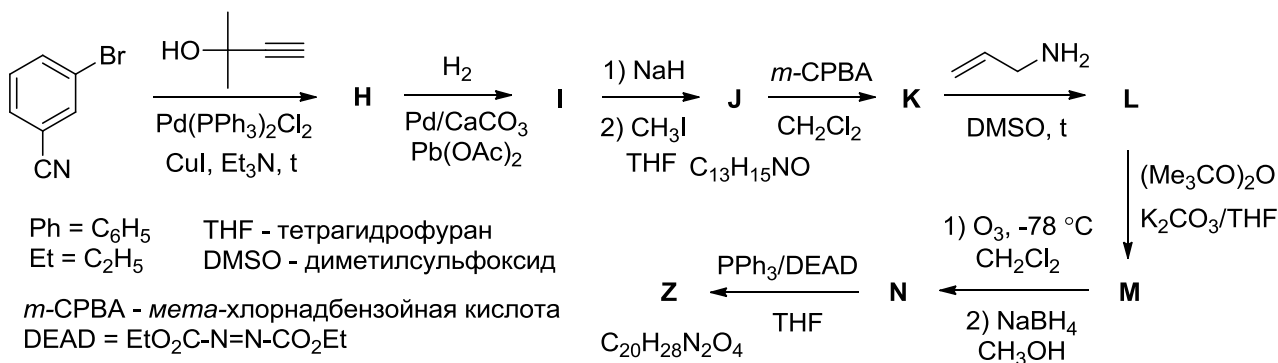
которого приведена ниже.



3. Приведите структурные формулы соединений **C-G** и **Y**, учитывая, что:

- В ароматической области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **D** содержится на один сигнал больше, чем для соединения **C**;
- В алифатической области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **E** присутствуют только два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1.

В 2004 году тайваньские учёные осуществили синтез вещества **Z**, структура которого также достаточно похожа на структуру кромакалима, хотя **Z** и не содержит хромановую систему.

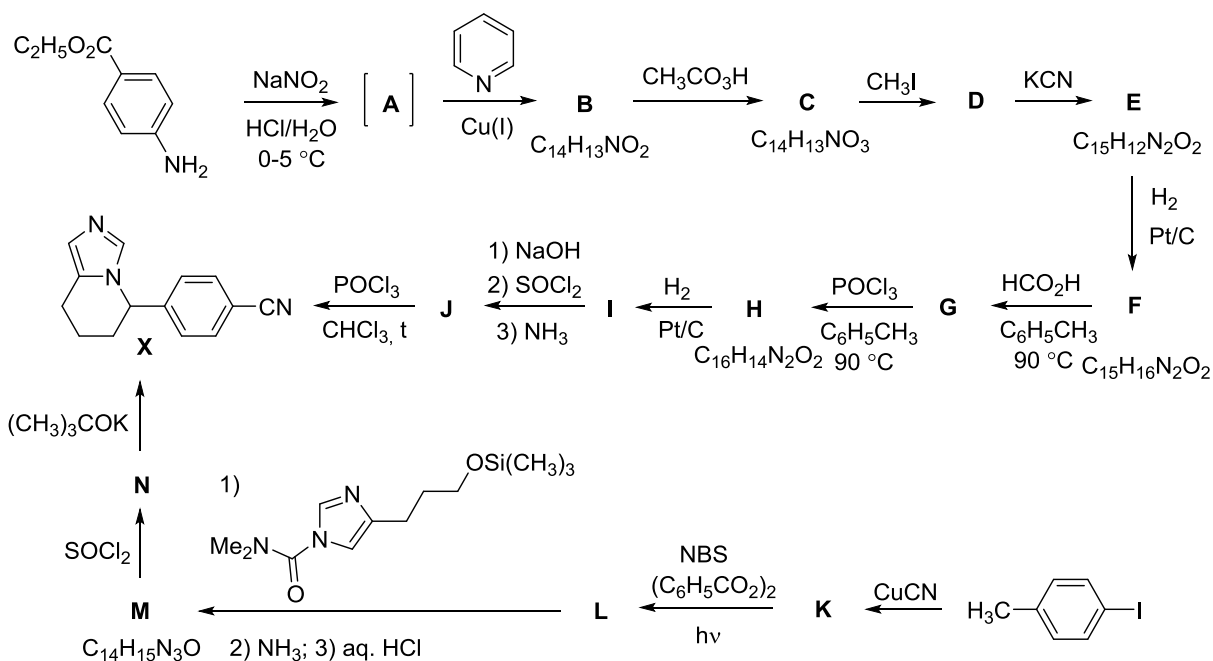


4. Приведите структурные формулы соединений **H-N** и **Z**. Учтите, что соединение **Z** содержит два шестичленных цикла.

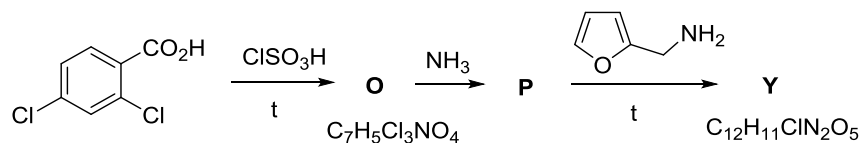
### Задача 3

Ингибиторы фермента *ароматаза*, играющего важную роль в синтезе эстрогена, используются для лечения ряда заболеваний, в первую очередь, - рака молочной железы. Однако эти соединения могут использоваться вовсе не для благих целей. Нечестные спортсмены применяют их в качестве допинга, поскольку они повышают уровень тестостерона. Одним из противораковых препаратов этого типа, использовавшихся любителями допинга, был фадрозол (**X**), два метода синтеза которого приведены на схеме.





Нечестные спортсмены также принимают фуросемид (**Y**), который сам по себе результаты улучшить не может, но, будучи мочегонным средством, помогает скрывать употребление допинга. Синтез фуросемида представлен ниже.



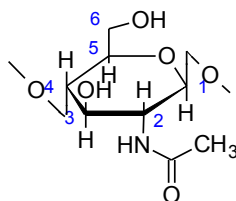
Расшифруйте эти схемы. Напишите структурные формулы соединений **A–P** и **Y**. Учтите, что: а) **A** – нестабильный интермедиат, медленно разлагающийся при пониженных температурах и быстро при нагревании; б) в ароматической области спектра ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **B**, снятом на приборе с не очень высоким разрешением, присутствует 6 сигналов: два дублета, два уширенных дублета и два мультиплета с соотношением интегральных интенсивностей  $2:2:1:1:1:1$ ; в) в отсутствие катализаторов надкислоты не способны окислить ароматический цикл; г) данные ИК-спектроскопии показывают наличие в **Y** прочной внутримолекулярной водородной связи.

## Химия и Жизнь

### Задача 1

#### Иммобилизация на хитозане

Ферменты, биологические белковые катализаторы, обладают как рядом преимуществ (высокие скорости процессов и селективность), так и некоторыми недостатками, например невысокая стабильность белков при повышенных температурах или добавлении некоторых веществ, сложность отделения от продуктов реакции и др. Для практического применения перспективными оказались иммобилизованные ферменты, то есть закрепленные на носителе. В качестве носителей для иммобилизации применяются различные органические и неорганические матрицы. Как пример биосовместимого и нетоксичного носителя используют хитин и его производное хитозан. Хитин – это полисахарид с молекулярной массой  $3 \times 10^4$  и более, мономерным звеном хитина является N-ацетил-D-глюкозамин:



На рисунке изображена структурная формула N-ацетил-D-глюкозамина в проекции Хеуорса

1. Изобразите N-ацетил-D-глюкозамин в линейной форме в проекции Фишера, если глюкоза – это альдогексоза.

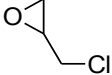
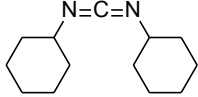
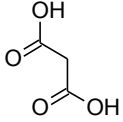
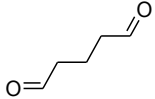
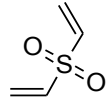
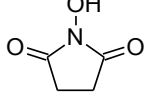
Хитозан получают из хитина путем деацетилирования. Реакция протекает в жестких условиях – при обработке 40–49 %-ным водным раствором NaOH при температуре 110–140 °С в течение 4–6 часов. Однако и в этих условиях степень деацетилирования (доля амидных групп в расчете на одно элементарное звено) не достигает единицы, составляя обычно 0,8–0,9.

2. Напишите уравнение протекающей реакции.

Для ковалентной иммобилизации (закрепления) ферментов на носителях используют так называемые бифункциональные сшивающие реагенты. Реакции

проводят в разбавленных водных буферных растворах, диапазон используемых значений pH 5–9.

3. Среди перечисленных в таблице реагентов выберите те, которые подходят для ковалентной иммобилизации ферментов на хитозане, принимая во внимание, что обычные белки обладают следующими функциональными группами:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ . Поскольку даже в таких мягких условиях возможно протекание нежелательных процессов, то для каждого выбранного реагента приведите схемы одной целевой (не менее двух продуктов, где это возможно) и одной побочной реакции. Какой реагент будет образовывать соединения, нестабильные в водной среде? Фермент можно обозначить буквой E с функциональной группой, например E-OH или E-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Эпихлоргидрин		Дициклогексилкарбодиимид	
Малоновая кислота		Глутаровый альдегид	
Дивинилсульфон		N-гидроксисукцинимид	

Содержание фермента (нагрузку) в полученном препарате можно оценить различными способами, в том числе по данным аминокислотного анализа. Этот метод дает информацию о количестве каждой из 20 аминокислот в анализируемом образце. Зная аминокислотный состав белка (сколько остатков каждой аминокислоты в белке), его молекулярную массу, а также массу образца, отданного на анализ, можно рассчитать нагрузку. Например, если в белке два остатка аланина, а по данным аминокислотного анализа определили 2 нмоль аланина в образце массой 1 грамм, то это означает, что нагрузка составляет 1 нмоль белка на грамм иммобилизованного препарата.

4. Определите нагрузку белка (**в мг/г**) по данным аминокислотного анализа, приведенным в таблице. Известно, что на анализ отдали 0,25 мг образца трипсина, иммобилизованного на хитозане. Молекулярная масса трипсина 23800.

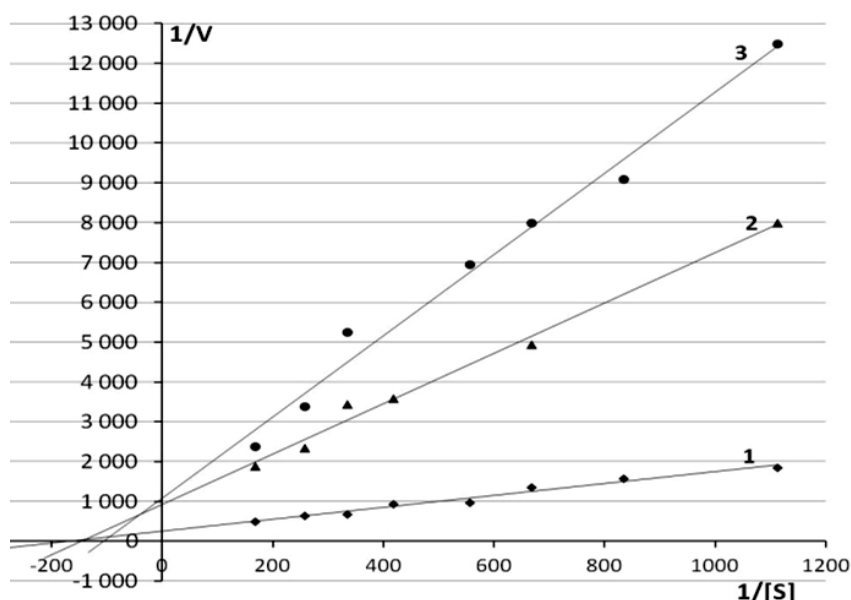
Аминокислота	число остатков аминокислоты в трипсине	количество аминокислоты, найденное в образце, нмоль
аспарагиновая кислота (Asp)	28	4,983
треонин (Thr)	19	2,995
глицин (Gly)	35	7,314
пролин (Pro)	9	1,471
лейцин (Leu)	16	2,814
аргинин (Arg)	4	0,735

Скорость ферментативной реакции описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$V = \frac{V_{\max} \cdot [S]}{K_M + [S]}$$

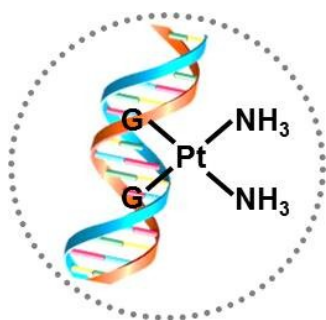
где  $V_{\max}$  – максимальная скорость реакции при данной концентрации фермента,  $K_M$  – константа Михаэлиса, описывающая сродство фермента к субстрату и равная такой концентрации субстрата, при которой достигается скорость, равная половине максимальной. Чем меньше константа Михаэлиса, тем выше сродство фермента к субстрату. При иммобилизации вследствие диффузионных затруднений доступ субстрата к ферменту затруднен, и кажущееся константа связывания фермента с субстратом ухудшается. Трипсин – протеаза поджелудочной железы, фермент, способный катализировать гидролиз амидных связей. Для его изучения используются как небольшие субстраты, например  $C_6H_5-CO-Arg-NH-C_6H_4-NO_2$  (Bz-Arg-pNA), так и белки, например казеин.

5. На графике приведена кинетическая зависимость скорости гидролиза Bz-Arg-pNA немодифицированным трипсином в растворе (кривая 1) в координатах Лайнуивера–Берка ( $1/V$  от  $1/[S]$ ). Другие две кривые соответствуют зависимости гидролиза казеина и Bz-Arg-pNA трипсином, иммобилизованным на хитозане. Определите, какая кривая соответствует гидролизу белка казеина, а какая – гидролизу Bz-Arg-pNA. Ответ обоснуйте.



## Задача 2

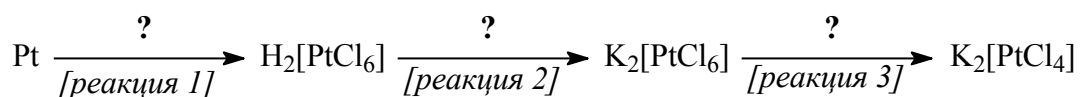
### Бионеорганическая химия платины



Одной из важнейших областей применения платины является создание противоопухолевых препаратов на основе соединений этого металла. В Новосибирском государственном университете была основана известная школа химиков, специализирующихся на синтезе и исследовании

координационных соединений платины с биоорганическими лигандами. Значительный вклад в развитие этих научных исследований внесла Заслуженный профессор России Людмила Фёдоровна Крылова, памяти которой посвящается эта задача.

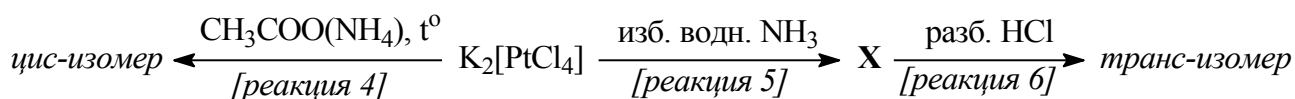
Научные исследования Людмилы Фёдоровны преимущественно были посвящены изучению взаимодействия комплексов платины (II) с аминокислотами. В качестве исходных соединений были использованы тетрахлороплатинат (II) калия и изомерные дихлородиамминокомплексы платины (II). Первое из этих исходных соединений можно получить из металлической платины по следующей схеме:



1. Напишите уравнения реакций 1–3, заменив знаки вопроса (?) соответствующими реагентами и условиями проведения.

Изомерные дихлородиамминокомплексы платины(II) можно получить следующим образом. *Цис*-дихлородиамминплатина образуется при нагревании  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  с водным раствором ацетата аммония [реакция 4].

Для синтеза *транс*-изомера тетрахлороплатинат(II) калия сначала обрабатывают избытком водного раствора аммиака [реакция 5], в результате чего образуется соединение X (содержание, масс. %: Pt – 55,40; N – 15,91; Cl – 20,14; H – 4,01). При взаимодействии соединения X с разбавленным раствором HCl получается *транс*-дихлородиамминплатина [реакция 6]. Отметим, что реакция 6 демонстрирует, что эффект *транс*-влияния хлорид-ионов выше, чем молекул аммиака. Эта реакция идёт в полном соответствии с правилом *транс*-влияния (правилом Черняева), суть которого состоит в том, что лиганды, расположенные в *транс*-положении к координированным анионам, замещаются значительно легче, чем лиганды, расположенные в *транс*-положении к нейтральным молекулам.



2. Приведите структурные формулы изомерных дихлородиамминокомплексов платины (укажите, какой из них *цис*-, а какой *транс*-изомер).

3. Установите состав соединения X. Напишите его координационную формулу, заключив внутреннюю сферу в квадратные скобки.

4. Напишите уравнения реакций 4–6.

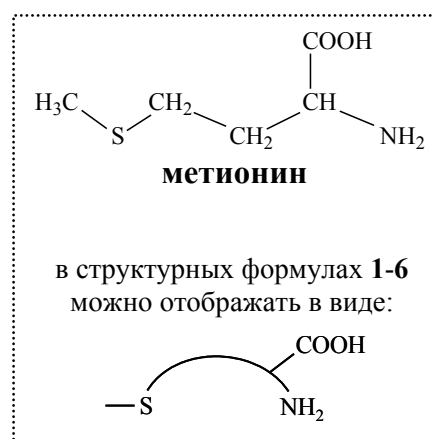
5. Соединение X, а также упомянутые *цис*- и *транс*-дихлородиамминокомплексы имеют собственные исторические («именные») названия. Приведите их.

6. *Цис*-дихлородиамминплатина – первое соединение платины, для

которого была обнаружена противоопухолевая активность. Несмотря на то, что с этого момента прошло уже более 40 лет, оно до сих пор используется в медицинской практике (торговый препарат «цисплатин»). Попробуйте кратко (2–3 предложения) объяснить механизм биологической активности этого соединения. Если Вы сразу не сможете ответить на этот вопрос, посмотрите внимательно на рисунок в начале этой задачи.

### Взаимодействие комплексов платины (II) с метионином

Рассмотрим взаимодействие комплексов платины(II) с представителем аминокислот – метионином. Для получения осадка соединения **1** водный раствор метионина нагревают на водяной бане с  $K_2[PtCl_4]$  в мольном соотношении 1 : 1. Если к осадку **1** добавить ещё раствор 1 моль метионина, образуется соединение **2**.



В водном растворе соединения **1** и **2** проявляют свойства сильных кислот. При обработке вещества **1** раствором КОН оно растворяется, а затем из реакционного раствора медленно выпадает осадок соединения **3**, которое представляет собой незаряженный комплекс, не содержащий гидроксид-ионов и имеющий полимерное строение. Полная нейтрализация раствора соединения **2** щёлочью приводит к образованию соединения **4**, которое в водном растворе является неэлектролитом и также не содержит гидроксид-ионов в своем составе.

Взаимодействие метионина с изомерными дихлородиамминокомплексами платины(II) протекает по-разному. Так, при реакции *транс*-изомера с метионином в мольном соотношении 1 : 2 образуется соединение **5**, содержащее две молекулы координированного аммиака. Если в реакции с тем же самым количеством метионина (в соотношении 1 : 2) участвует *цис*-изомер, получается соединение **6**, во внутренней сфере которого остаётся лишь одна молекула аммиака.

На основании проведенных экспериментов было установлено:

– в соединениях **1–6** центральный атом Pt первоначально связывается посредством атома S;

– эффект *транс*-влияния атома серы в молекуле метионина значительно выше, чем атома азота аминогруппы;

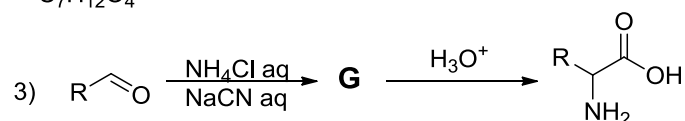
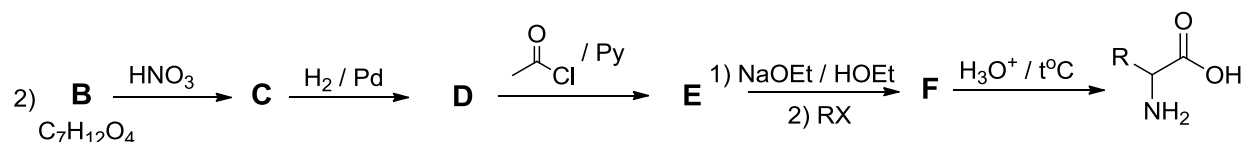
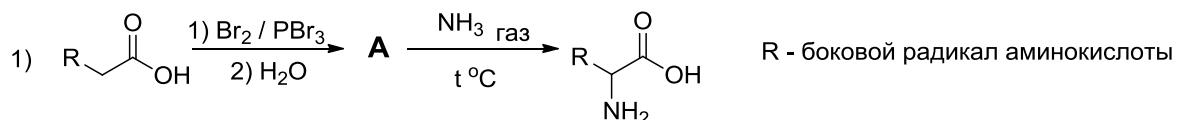
– карбоксильные группы молекулы метионина в описанных реакциях участвуют в комплексообразовании только в случае соединения **3**;

– за исключением соединения **5**, все остальные (**1, 2, 3, 4** и **6**) содержат в своем составе не менее одного циклического фрагмента.

7. Приведите структурные формулы соединений **1–6** (не забудьте указать внешнесферные ионы). Все структурные формулы должны полностью отражать порядок связей с центральным атомом Pt (II) в комплексном соединении. Для полимера **3** приведите структурную формулу мономерного фрагмента, содержащего два атома платины.

### Задача 3

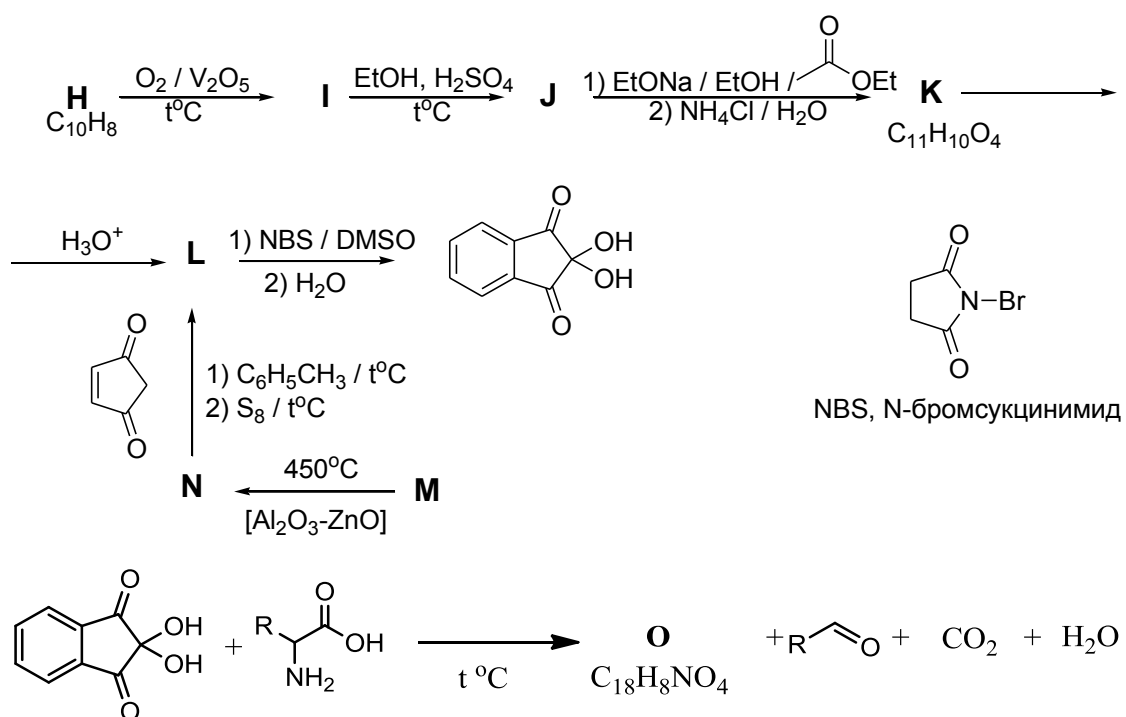
Однажды преступник, хорошо знающий химию, решил обмануть правосудие и подбросить следствию липовые улики, а именно – отпечатки пальцев. Химик знал, что они остаются из-за кожных выделений, содержащихся на поверхностях пальцев. Сами по себе эти выделения состоят на 99 % из воды, остальная часть – хлорид натрия и органические соединения, среди которых – **смесь различных аминокислот**. Зная, что именно по ним отпечатки пальцев и проявляют, преступник решил заняться синтезом.



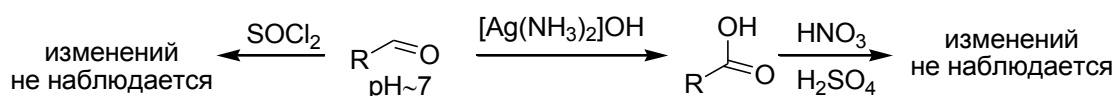


1. Расшифруйте схемы синтезов. **В** очень реакционноспособное вещество, легко образует металлопроизводные. Предположите, какой из путей синтеза наиболее удобен в исполнении. Свой ответ обоснуйте.

Химик-преступник провел необходимый синтез, используя реактив, купленный на «черном» рынке и имитировал «пот», при помощи которого оставил подложные отпечатки пальцев. Но не тут-то было. Среди экспертов-криминалистов, прибывших за уликами, также был опытный химик. Проявив подложные отпечатки нингидрином (схема получения которого и реакция с аминокислотой приведены ниже),

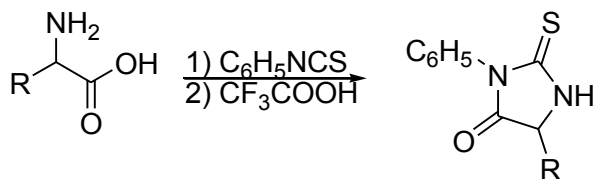


химик-криминалист заподозрил неладное, выделил получившийся альдегид и проанализировал его по следующей схеме:

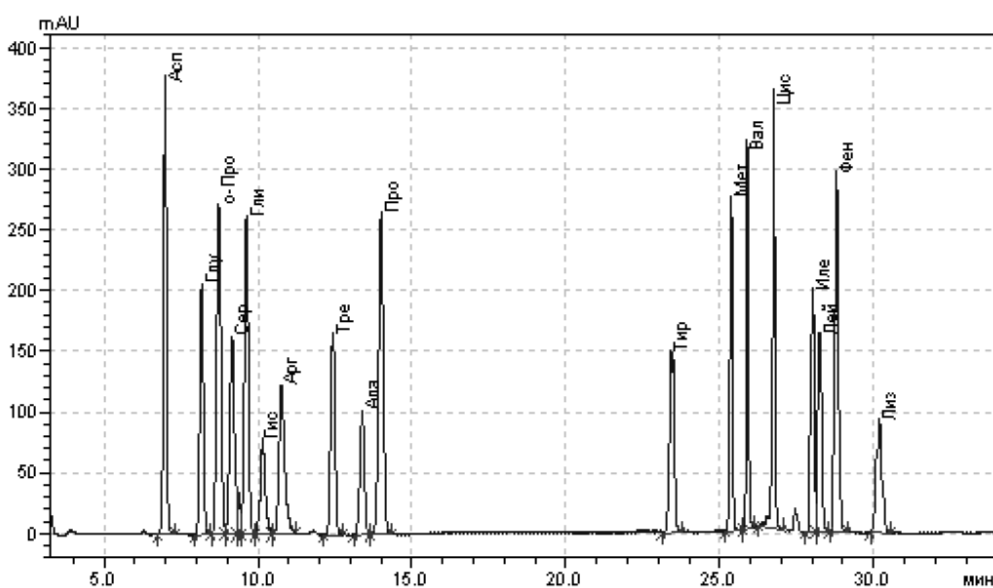


2. Расшифруйте приведенную схему синтеза нингидрина и укажите продукт его взаимодействия с аминокислотой. Превращение М в N – это известный промышленный процесс, разработанный С. В. Лебедевым. Напишите, на что надеялся криминалист, когда добавил смесь азотной и серной кислот. Объясните, на что указывает значение pH и отсутствие взаимодействия с SOCl<sub>2</sub>?

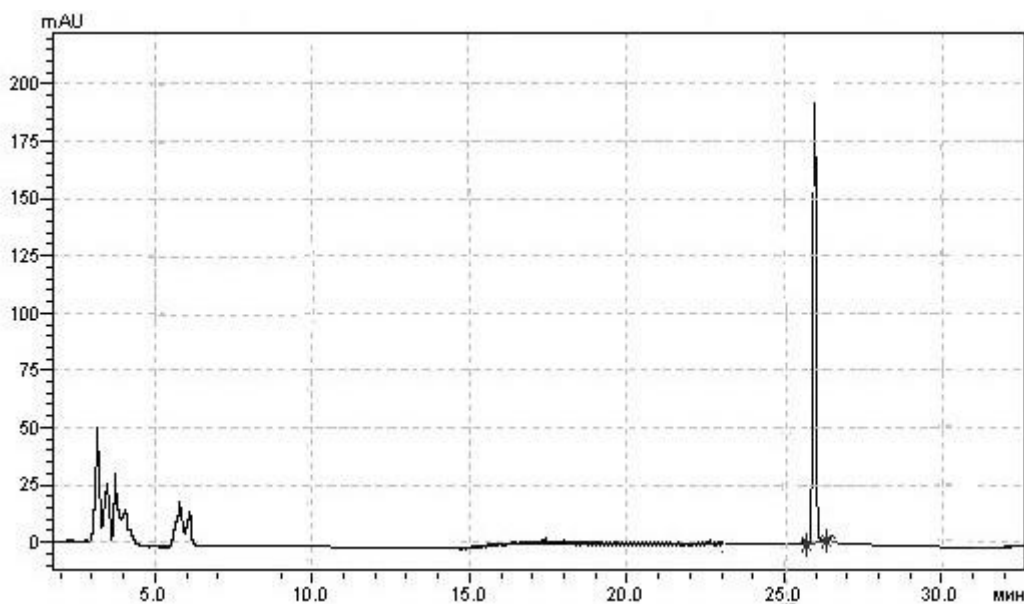
Для определения того, какая аминокислота (а может и смесь?..) была в составе найденных отпечатков, криминалист осуществил обратный синтез аминокислоты из альдегида и провел реакцию Эдмана:



Полученный тиогидантоин определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Сначала прибор калибруют с помощью стандартной смеси аминокислот,



а затем анализируют неизвестный образец. Хроматограмма неизвестного вещества представлена на рисунке ниже:



**3.** Укажите, какая аминокислота была детектирована. Считайте, что аминокислоты проходят по колонке за одинаковое время во всех экспериментах. Верхняя хроматограмма – калибровочная.

Но и это еще не все. По реактиву, который был куплен на черном рынке, был установлен химик-преступник (помните о том, что водный раствор данного соединения пахнет миндалем, а нейтрализовать его действие после попадания внутрь можно при помощи обычного сахара).

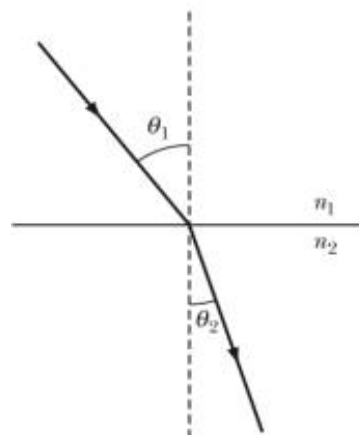
**4.** Укажите, какой реагент был куплен химиком-преступником.

## Физическая химия

### Задача 1

#### Показатель преломления в органической химии

Для качественной идентификации и определения степени чистоты веществ уже более века широко используется показатель преломления  $n$ , который характеризует изменение угла наклона луча света к границе раздела фаз при прохождении через неё согласно закону:  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$ , где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления сред 1 и 2, а  $\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы падения и преломления (см. рисунок). Все показатели преломления измеряются при температуре 20 °С, атмосферном давлении и длине волны света 589 нм. Показатель преломления воздуха практически равен 1.



1. Чему равен показатель преломления воды, если луч из атмосферы, падающий под углом 60.0 °, преломляется в воде под углом 40.5 °?

Для измерения показателя преломления используют рефрактометры. Принцип работы наиболее распространённого типа таких приборов состоит в том, что луч света проходит через изучаемую жидкость или твёрдое вещество и попадает на границу раздела с воздухом. Изменяя угол падения, определяют минимальное его значение, при котором луч не может пройти через границу раздела фаз.

2. Чему равен показатель преломления *n*-пентана (плотность 0.626 г·см<sup>-3</sup>), если это минимальное значение для него составляет 47.5 °?

Значение показателя преломления можно приближённо оценить, используя так называемую молярную рефракцию,  $R = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ , где  $M$  – молярная масса вещества,  $\rho$  – его плотность.

3. Чему равен показатель преломления этанола, если его молярная рефракция составляет 12.92 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>? Плотность этанола равна 0.789 г·см<sup>-3</sup>.

Оказывается, что молярная рефракция любого соединения приблизительно

равна сумме атомных рефракций всех входящих в неё атомов. Для атома каждого элемента атомная рефракция имеет определённое значение.

4. Чему равен показатель преломления глицерина (плотность  $1.261 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ )?

Представление о молярных рефракциях иногда применялось для установления элементного состава органических веществ.

5. При сжигании ациклического соединения **X** с показателем преломления 1.393 и плотностью  $0.919 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  образуются только вода и углекислый газ. Раствор, полученный при длительном кипячении **X** с водой в закрытом сосуде, содержит помимо воды в заметном количестве только одно вещество. Молярная масса **X** составляет  $192 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Установите брутто-формулу и структурную формулу вещества **X**.

## Задача 2

### **Загадочное вещество**

Для получения вещества **X** можно использовать следующий метод. 30 %-ный водный раствор гидроксида калия с добавлением карбоната калия подвергают электролизу в ячейке со стальным катодом и никелевым анодом при  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Газы и пары, выделяющиеся в анодном и катодном пространстве, пропускают через холодильник. Полученный конденсат поступает в следующую электролитическую ячейку, которая устроена точно таким же образом и соединена со следующим холодильником. Конденсат из этого холодильника поступает в следующую ячейку, и так далее. Общее количество ячеек составляет 13. На выходе из последнего холодильника содержание вещества **X** в конденсате составляет 60–70 % по массе. Если к  $1.000 \text{ г}$  этого конденсата добавить небольшое количество твёрдого фторида калия и подвергнуть исчерпывающему электролизу, то выделится  $1.750 \text{ л}$  (н. у.) газа.

1. Напишите формулу вещества **X**.
2. Запишите уравнения процессов, протекающих на электродах.
3. Определите точное содержание **X** в конденсате. Какие частицы и в каком

количестве присутствуют в нём?

4. Можно ли повысить содержание X в конденсате до 95 %, увеличив число электролитических ячеек?

5. Важным процессом, уменьшающим выход вещества X, является его реакция с выделяющимся при электролизе водородом. Запишите уравнение этой реакции.

### Задача 3

#### Синтетические металлы и полупроводники

Во второй половине XX века было обнаружено, что полимерные соединения с сопряженными связями могут обладать электропроводящими свойствами, в некоторых случаях близкими к металлам. В 2000 году Нобелевская премия по химии была присуждена за открытие и развитие электропроводящих полимеров. Сегодня они нашли широкое применение в микроэлектронике как полимерные транзисторы, светодиоды (OLED) и т. д.

Одним из первых синтезированных электропроводящих полимеров стал полисульфонитрид  $(SN)_n$ . Он обладает собственной металлической проводимостью (удельное сопротивление при 298 К  $\rho_{298} = 3.33 \cdot 10^{-4}$  Ом·см) и переходит в сверхпроводящее состояние при низких температурах.

1. Вычислите, при какой температуре полисульфонитрид переходит в сверхпроводящее состояние. Удельное сопротивление ( $\rho$ ) полимера линейно зависит от температуры и выражается формулой  $\rho = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)]$ , где  $\alpha$  – температурный коэффициент сопротивления ( $K^{-1}$ ). Удельное сопротивление при 398 К составляет  $4.45 \cdot 10^{-4}$  Ом·см.

2. Изобразите три резонансные структуры полисульфонитрида.

Самым простым полимером с сопряженными связями является полиацетилен  $(CH)_n$ . В обычном состоянии он не является полупроводником, однако при определенных условиях (удлинение цепи, допирование галогенами, радиационная обработка) у полиацетилена наблюдаются проводящие свойства.

Для полиацетилена зависимость удельной проводимости от температуры выражается экспоненциальным законом Аррениуса:  $\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_A/RT)$ . Имеются данные при двух температурах:

$T, \text{ К}$	293	693
$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$2.38 \cdot 10^{-6}$	$7.15 \cdot 10^{-4}$

3. Рассчитайте энергию активации проводимости и минимальное число атомов углерода ( $N$ ), при котором полиацетилен проявляет полупроводниковые свойства. Для расчета используйте модель одномерного ящика с электронами, согласно которой энергия электрона на  $n$ -ом уровне равна  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $L$  – длина ящика, равная сумме длин связей. Среднюю длину связи углерод – углерод примите равной  $l = 0.142$  нм. Величина энергии активации проводимости соответствует энергии перехода с высшего заполненного уровня  $n = N/2$  на низший свободный уровень  $n = (N/2) + 1$ .

4. Оцените, сколько  $\pi$ -электронов содержится в 1 г такого полиацетилена. Число делокализованных электронов в полиацетилене равно числу атомов углерода.

При допировании полиацетилена иодом по реакции  $(\text{CH})_n + 3\text{I}_2 = (\text{CH})_n^{2+} + 2\text{I}_3^-$  происходит увеличение удельной проводимости до  $7.49 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$ .

5. Какую длину будет иметь медная проволока радиусом 0.5 мм с удельным сопротивлением  $1.75 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{ см}$ , имеющая такое же сопротивление, как допированный полиацетилен длиной 10 нм?

Справочные величины: постоянная Планка  $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{ с}$ , постоянная Авогадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , газовая постоянная  $R = 8.314 \text{ Дж/моль/К}$ , масса электрона  $m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$ .

Удельное сопротивление проводника длиной  $l$  и площадью поперечного сечения  $S$ :  $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$ , где  $R$  – сопротивление.

#### Задача 4

#### Средние величины

Природный газ, состоящий из четырёх низших алканов, имеет плотность 0.940 г/л при нормальном атмосферном давлении и температуре 25 °С.

1. Какие из перечисленных ниже величин можно определить для этого газа однозначно? Рассчитайте эти величины.

- а) Средняя молярная масса;
- б) плотность при нормальных условиях;
- в) плотность сжиженного газа;
- г) мольные доли алканов;
- д) массовая доля углерода в смеси;
- е) объём кислорода, необходимый для полного сжигания 1 л смеси;
- ж) теплота образования 1 моль смеси из графита и водорода;
- з) теплота сгорания 1 моль смеси.

Объясните кратко, почему нельзя найти остальные величины.

2. Определите минимально возможное и максимально возможное содержание метана в данном природном газе (в мольных %).

**Справочные данные**, которые могут понадобиться.

Теплота испарения графита:  $Q_{\text{исп}} = -705$  кДж/моль.

Средние энергии связей:  $E(\text{H-H}) = 436$  кДж/моль,  $E(\text{C-C}) = 334$  кДж/моль,  $E(\text{C-H}) = 412$  кДж/моль.

Теплоты образования:  $Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 394$  кДж/моль,  $Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 242$  кДж/моль.