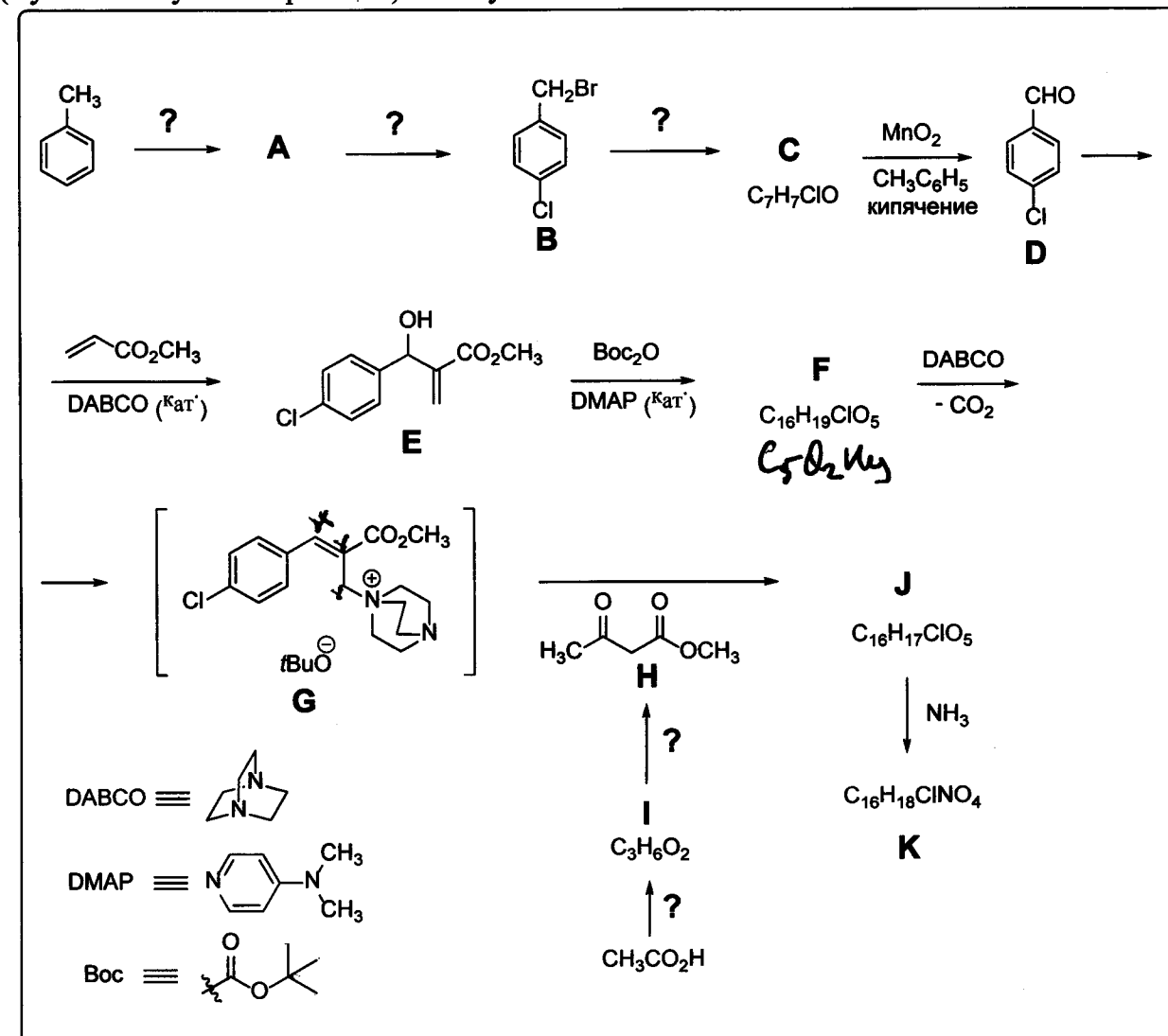


Р — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) М — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды) — — вещество разлагается водой или не существует



Расшифруйте структуру вещества С и условия его образования из В.

Реакция получения Е из D (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и Хиллманом. Предложите механизм протекания этой реакции и структуру интермедиата, образующегося при взаимодействии метилакрилата с DABCO.

Расшифруйте структуру F.

Предложите условия получения соединения Н из уксусной кислоты, расшифруйте структуру I.

Расшифруйте структуры J и H.

Какое гетероциклическое соединение K получается при реакции J с аммиаком?

Задача 2. «Катион- не близнец»

(20 баллов)

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... иодид». Массовая доля йода в этом соединении составляет 58.2%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 136 °C. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного бромиды алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °C и температурой кипения 116 °C. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

Задача 3. «Цилиндр»

(20 баллов)

Герметичный цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В правую часть цилиндра помещен неон, а в левую 60 г твердого продукта взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачан. Систему нагрели до 800 К. Определите массу неона, помещенного в левую часть и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. Зависимость константы равновесия термического упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К? Ответ подтвердите расчетами.

Задача 4. «Квантовые точки»

(20 баллов)

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц.

Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при увеличении температуры синтеза сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

t, °C	10	22	30	40	50	60	70
λ, нм	420	421	421	425	433	440	448
d, нм	3.09	3.09	3.11	3.25	3.40	?	3.67

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида кадмия;
- 2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- 3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °C;
- 4) Как известно, в растворе происходит мономолекулярная адсорбция молекул тиола на поверхности наночастиц. Во сколько раз изменится количество сорбированного тиола при изменении температуры синтеза с 22 °C до 70 °C?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

Задача 5.

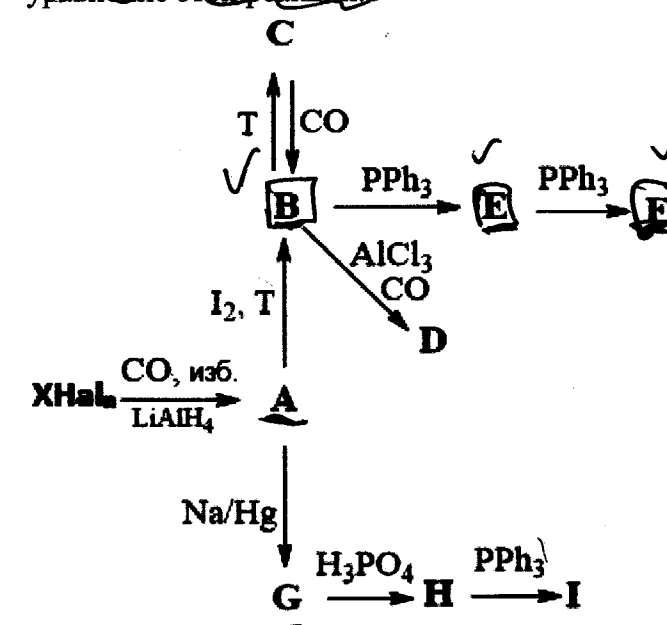
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла X в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида X ($\omega(X) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии LiAlH_4 образуется золотисто-желтое летучее соединение А (температура плавления 154 °C, $\omega(X) = 28,21\%$), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

Окисление А эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения В ($\omega(X) = 17,08\%$), которое при небольшом нагревании переходит в С ($\omega(X) = 18,71\%$). С превращается в В при действии монооксида углерода под давлением. Соединение В также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии СО под давлением образуется соединение D ($\omega(X) = 11,38\%$), а при действии трифенилфосфина на В последовательно образуются соединения Е и F ($\omega(X) = 7,46\%$).

Восстановление А амальгамой натрия приводит к образованию соединения G ($\omega(X) = 25,23\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение H. H реагирует с трифенилфосфином с образованием I ($\omega(X) = 12,79\%$). Молекулярные массы катиона в соединении D и аниона в соединении G отличаются на 28 а.е.м.

Идентифицируйте соединения А–I, если известно, что вещества А, В, Е и F являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления X в соединениях А, В, С? Какова структура соединения А и кратность связи X–X в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов В, Е и F. Впервые соединение, аналогичное А, было получено в 1890 г. Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.

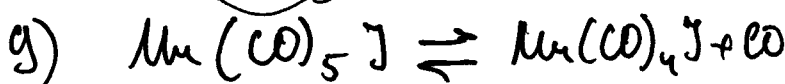
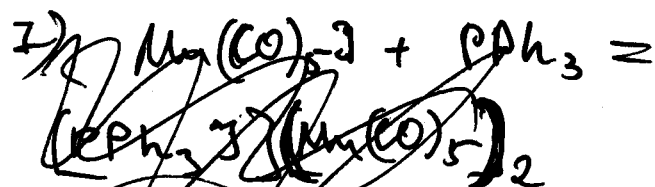
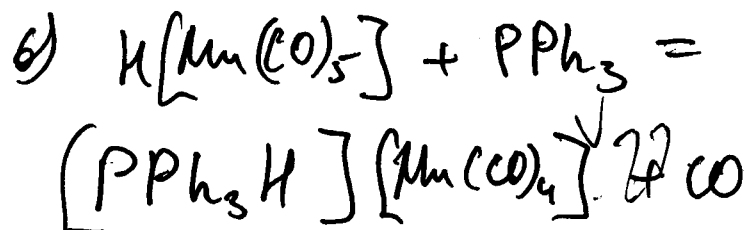
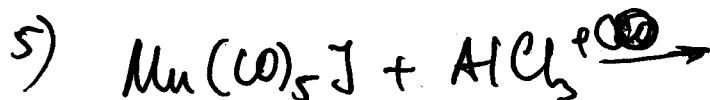
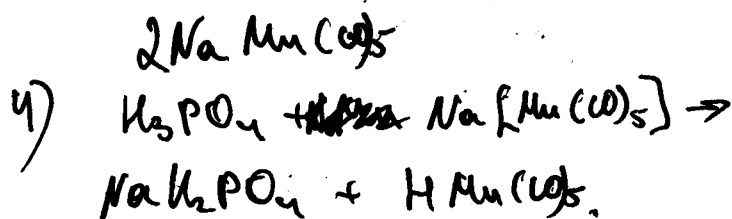
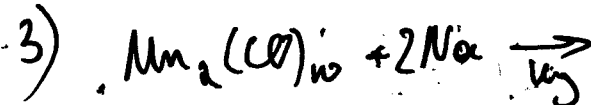
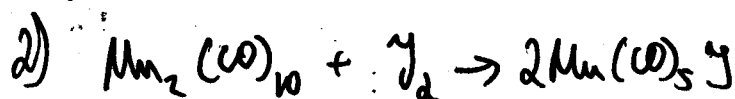
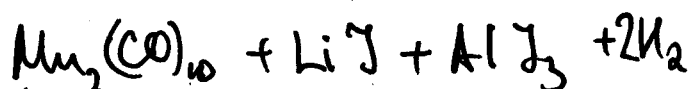
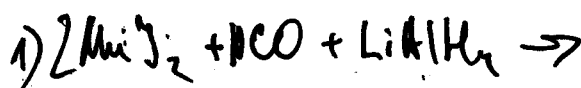
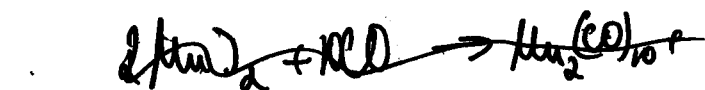
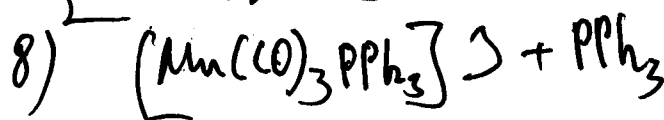
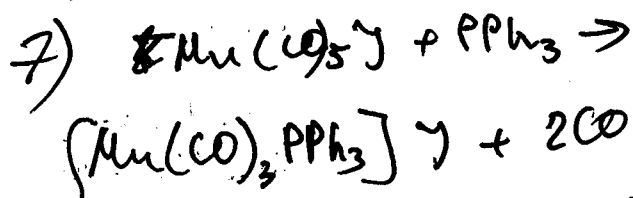
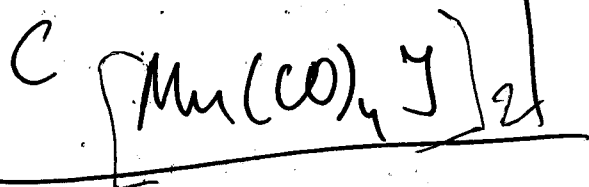
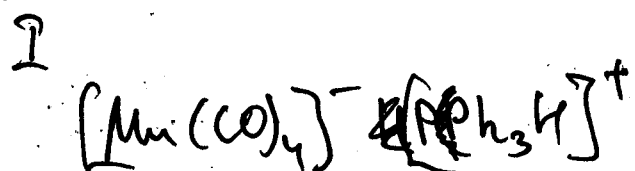
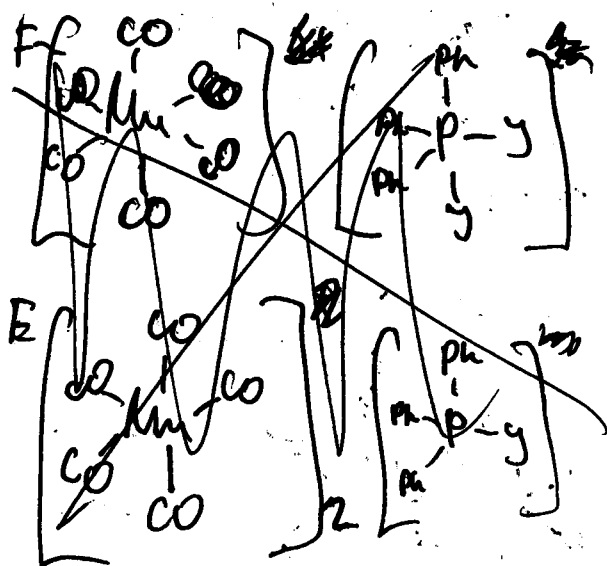


Заче́м?



уменьш.

гп-ко:



Задача 5.

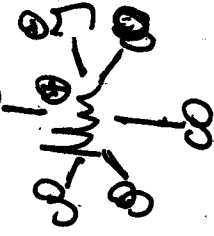
Класс $X_{Mn} - Mn_2$

A - $Mn_2(CO)_{10}$

G - $Mn[Mn(CO)_5]$

B - $[Mn(CO)_5]^-$

структура B:



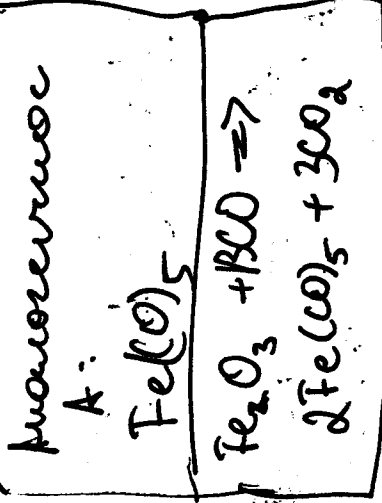
структура E:

структура

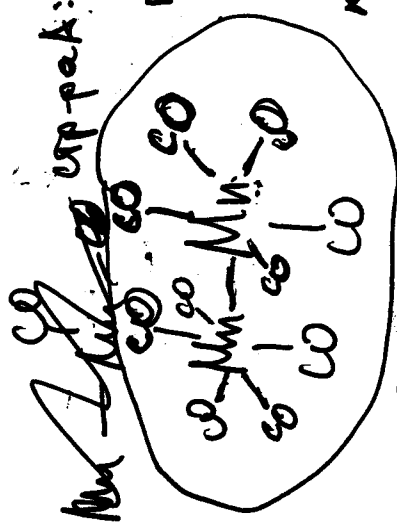
1/5

структура

Санкт-Петербургский
государственный
университет



структура A:



4-го 1,

это объясняет
связь
приведен

структура

структура
18 электронов

структура

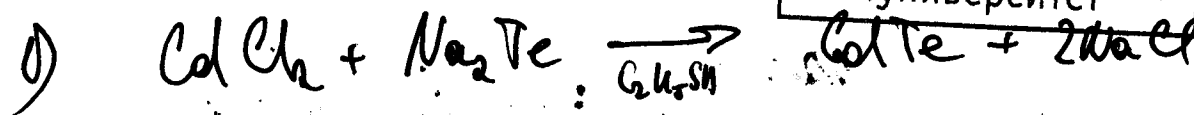
структура
18 электронов
структура
18 электронов
структура
18 электронов

структура
18 электронов
структура
18 электронов
структура
18 электронов

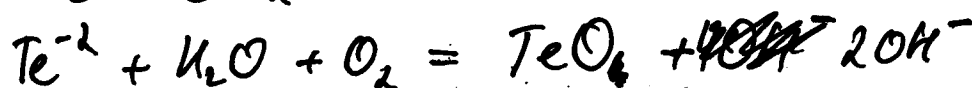
структура
18 электронов
структура
18 электронов
структура
18 электронов

Задача 4.

Санкт-Петербургский
государственный
университет



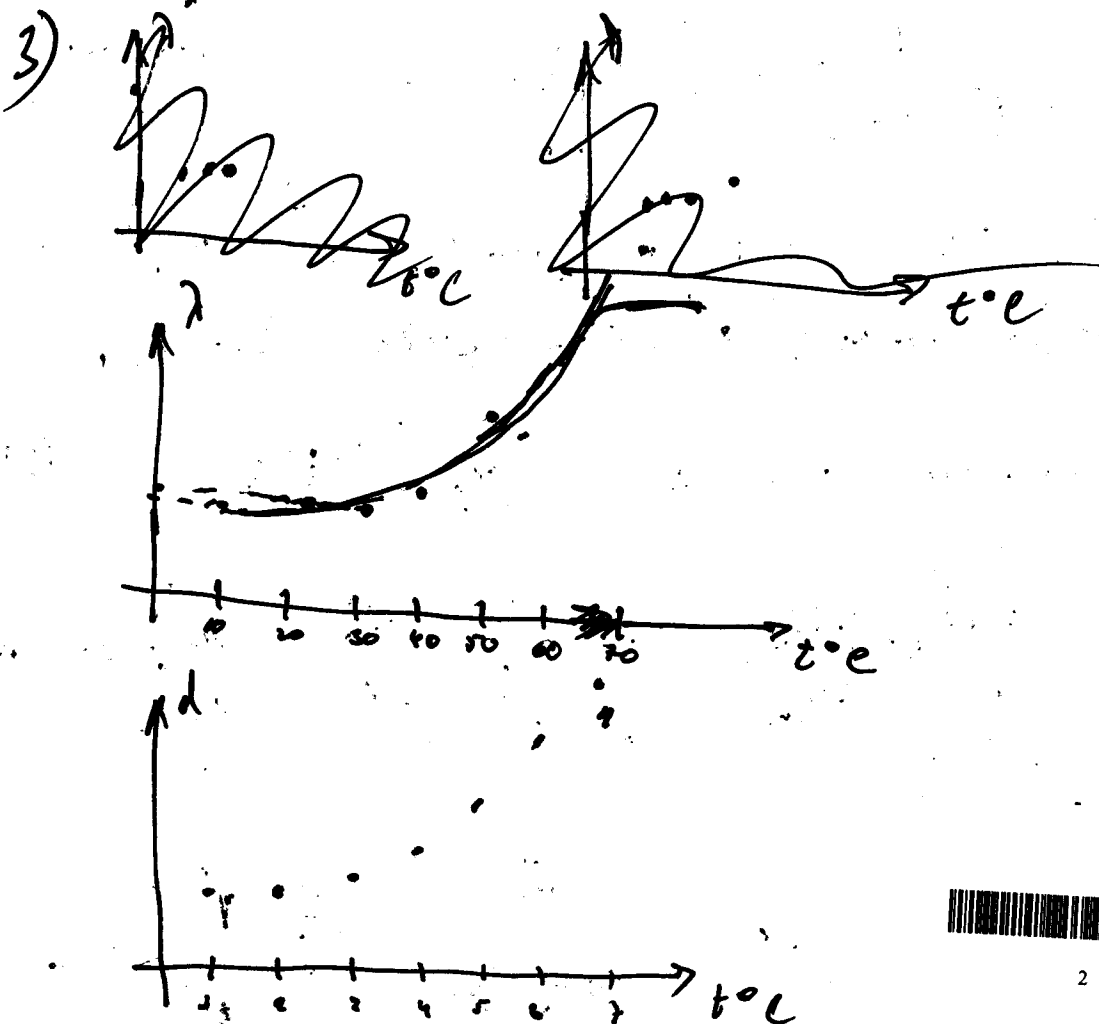
2) Темпер мучається при во. -2



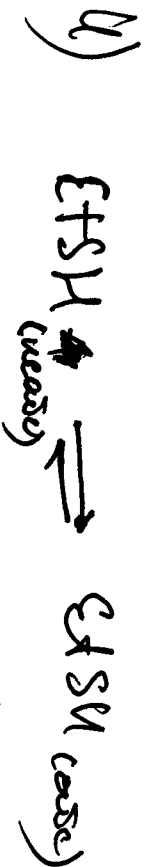
3) ~~Тот факт, что при перегре~~

~~$t: 10-22$~~

~~$t: 22-30$~~



werden



~~$\Delta S = 3.00 \text{ cal} \Rightarrow \Delta S = S_2 - S_1$~~

~~$\Delta S = \frac{4}{3} \pi R_1^2 \cdot 4\pi R_2^2 - 4\pi R_1^2 = 4\pi (R_2^2 - R_1^2)$~~

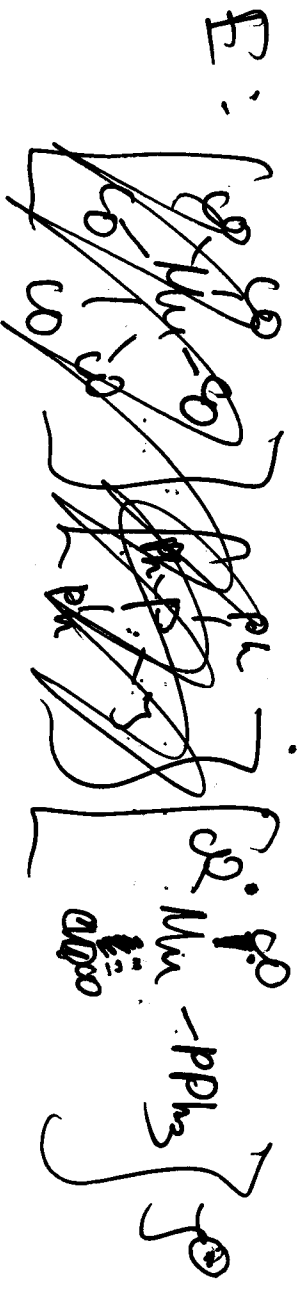
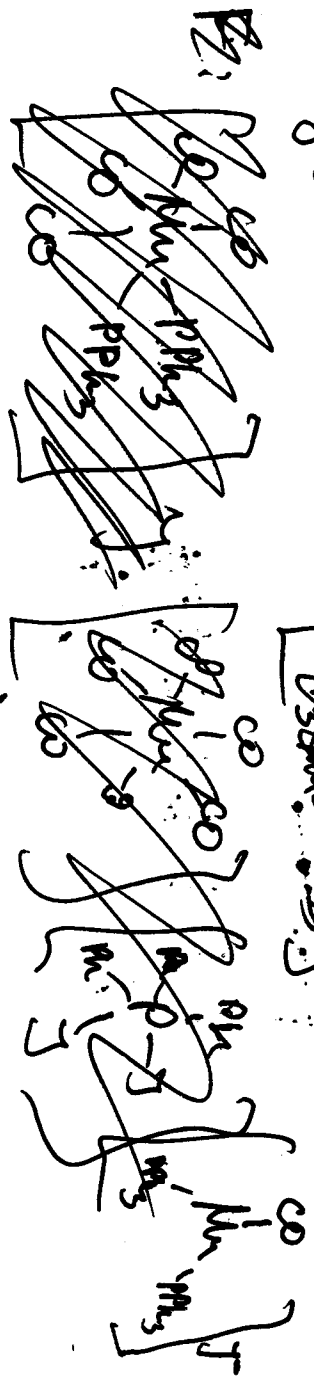
~~$= 49,72 \text{ kcal}^2$~~

Beurteilt ausgehend von diesem
verhältnis c. gezeichnete isotherme

$n = \frac{R_2}{R_1} = 1,1817 \Rightarrow$ gezeichnet 6
1,18 pange

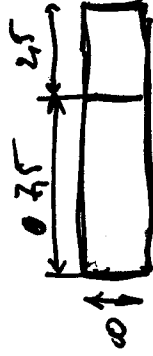
5) an Dyer & Pope gezeichnet, was zu
beobachteten beobachtet abgeleitet

Zeichnung:



Задача 3.

10(82)



учебник.

$$\frac{PV}{RT} = \frac{PV}{RT} \Rightarrow M(\text{SnO}_2(\text{вазгн})) = \frac{1083 \cdot 10^5 \cdot 0,1^2 \cdot 3,14 \cdot 0,075}{6,314 \cdot 800}$$

$$K_p(800\text{K}) = 1083,01 \quad ; \quad K_p = p(\text{SnO}_2) \text{ в } \text{Вагн}$$

$$p(\text{SnO}_2) = 1083,01 \text{ бар} = 1083,01 \cdot 10^5 =$$

$$1,083 \cdot 10^8 \text{ Па}$$

В. 1083,01 по закону М-В:

$$PV = RT$$

$$V = \frac{PV}{RT} = \frac{1,083 \cdot 10^8 \cdot (0,1^2 \cdot 3,14 \cdot 0,075)}{8,314 \cdot 800}$$

$$\ln K_p = - \frac{61066}{800} + 83,32$$

$$\ln K_p = 6,9875$$

$$K_p = e^{6,9875} = 1083,01$$

т.к. с Вагн и ученика,

Еще считать ~~а~~ то

~~добрее~~ ~~гидро~~ ~~мид~~

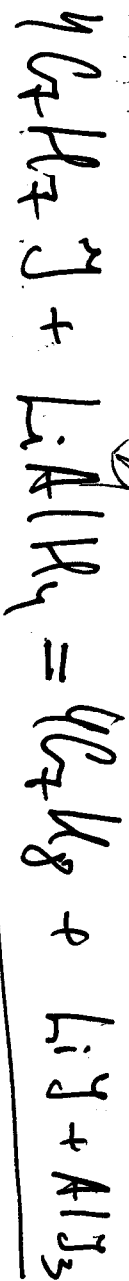
ученика:

$$K_p = \frac{p_{\text{SnO}_2(\text{вагн})}}{p_{\text{SnO}_2(\text{вагн})}}$$

Задача 2.

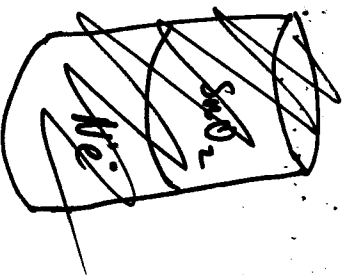
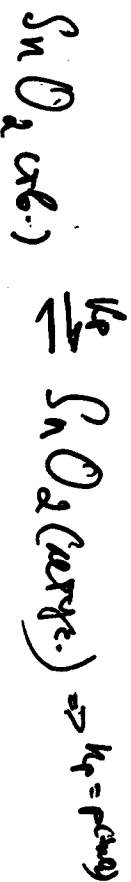
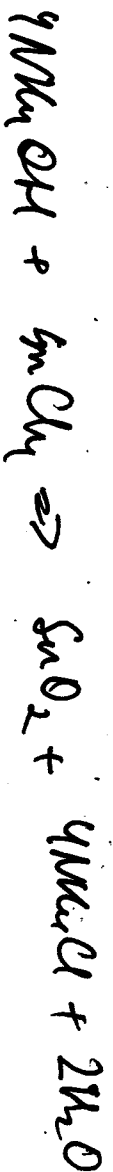
ус. - вс.

Санкт-Петербургский
государственный
университет



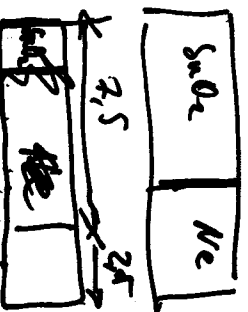
Задача 3.

$$\ln K_p = -\frac{61066}{T} + 83,32$$



$$K_p(800) = 1083,01$$

$$1083,01 = p(\text{SnO}_2(\text{газ.})) = p(\text{He})$$



Найти $n(\text{He})$:
по 3-й изв. Менг.-Кавен:

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow$$

$$n = \frac{pV}{RT} M$$

$$n(\text{He}) = \frac{1083,01 \cdot 10^5 \cdot (0,12^2 \cdot 3,14 \cdot 2480,025)}{8,314 \cdot 800} = 255,6$$

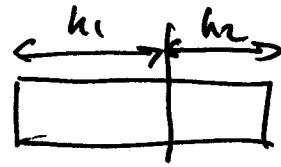
$$n(\text{He}) = 255,6$$

$$pV_1 = \nu_1 RT$$

$$pV_1 = \nu_1 RT$$

$$\Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

мгновен.



$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

$$\nu_2 K_p = 6,677$$

$$6,677 = \frac{x}{0,4-x}$$

$$x \approx 0,348 \text{ моль}$$

$$m = ?$$

$$\nu(N_2) = \frac{2,667}{20} = 0,1335 \text{ моль}$$

$$\left\{ \frac{h_1}{h_2} = \frac{0,348}{0,1335} = 2,61 \right.$$

$$\left\{ h_1 + h_2 = 10 \right.$$

$$\left\{ h_1 = 7,23 \right.$$

$$\left\{ h_2 = 2,77 \right.$$

~~18~~

$$\Delta h = 2,7 \text{ см}$$

отв: Сдвинется на 2,7 см влево

Задача 3.

4.5	4.5
2.5	2.5

$$K_p = p(C_{SnO_2})$$

$$p \approx 1083,01 \text{ Па}$$

$$K_p(C_{SnO_2}) = \frac{1083,01 \cdot 0,4 \cdot 0,03}{8,314}$$

$$SnO_2(г.б.) \rightleftharpoons SnO_2(ж.з.)$$

ж.з.	0,4	—	—
пар	x	—	—
ж.з.	0,4-x	x	x

$$K_p = \frac{x}{0,4-x} = 1083,01 \Rightarrow x \approx 0,4$$

$$p(C_{SnO_2}) = \frac{0,4 \cdot 8,314 \cdot 800}{0,03 \cdot 0,4 \cdot 0,01} = 1129715,5 \text{ Па}$$

$$m(MO) = \frac{8,314 \cdot 800}{p(C_{SnO_2}) \cdot 0,025 \cdot 3,14 \cdot 0,01} = 20$$

$$m(MO) \approx 2,6672$$

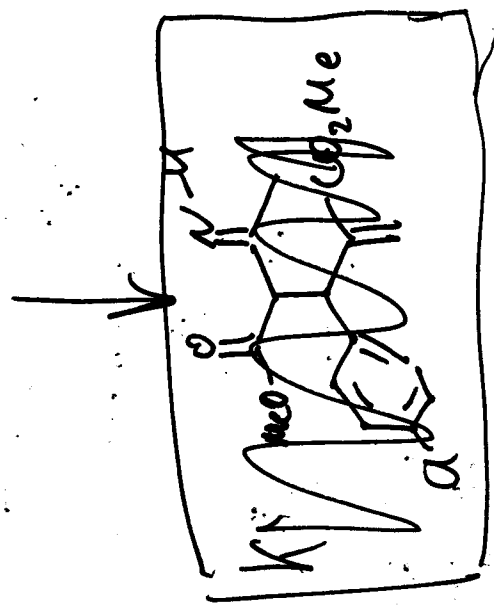
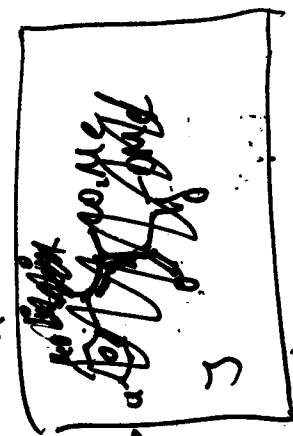
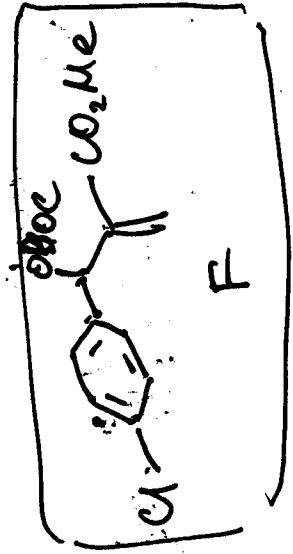
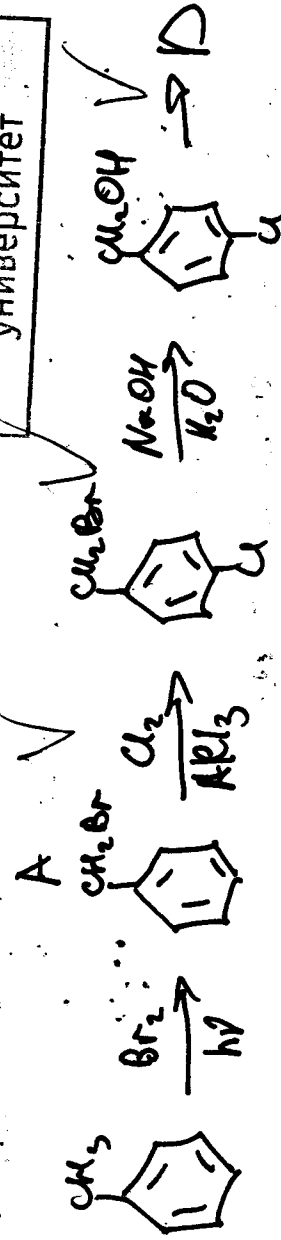
$$\text{анализ: } m(MO) \approx 2,6672$$

$$V(SnO_2(ж.з.)) \approx 0,4 \text{ моле}$$

15

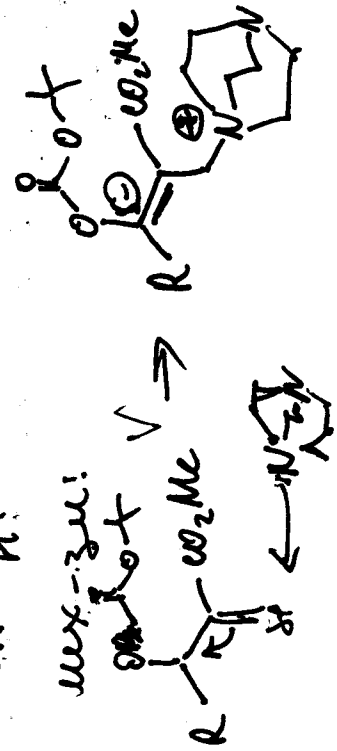
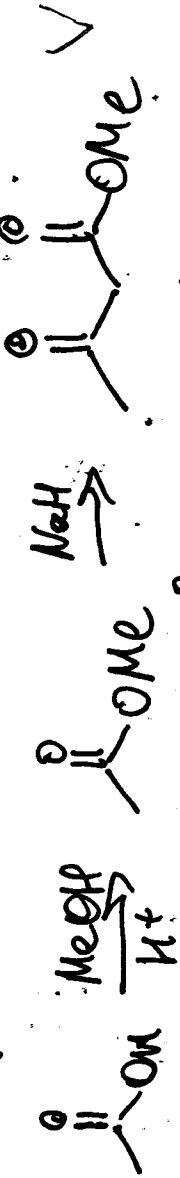
Задача 1.

Санкт-Петербургский
государственный
университет

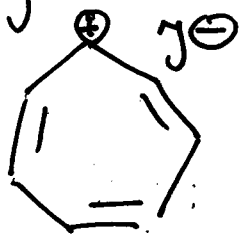


15

Получение H:

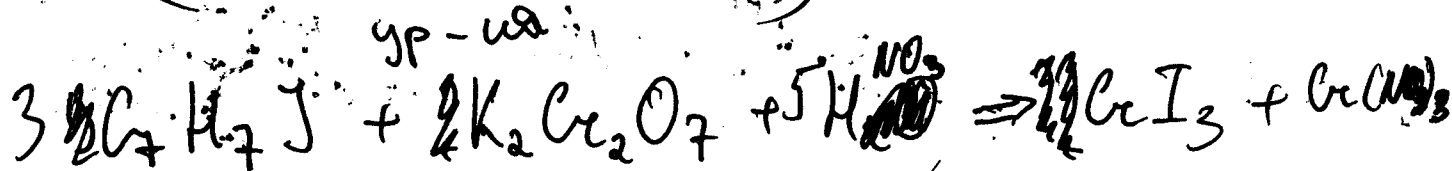
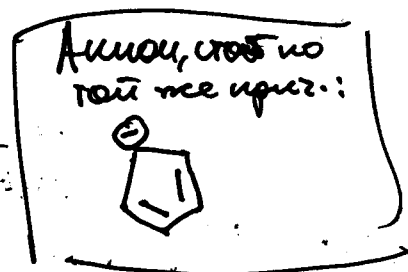


Задача 2.



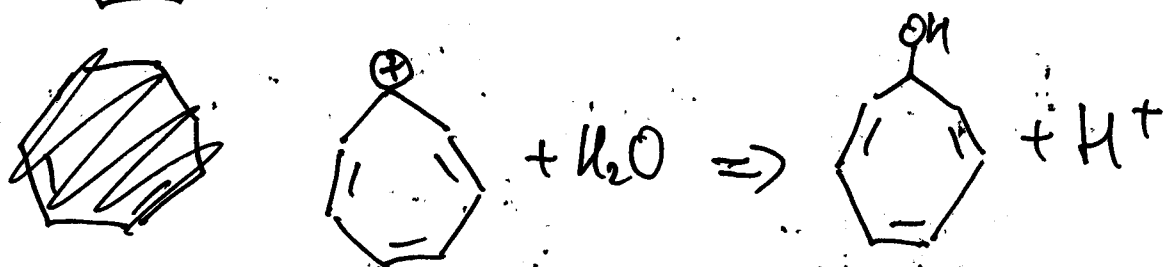
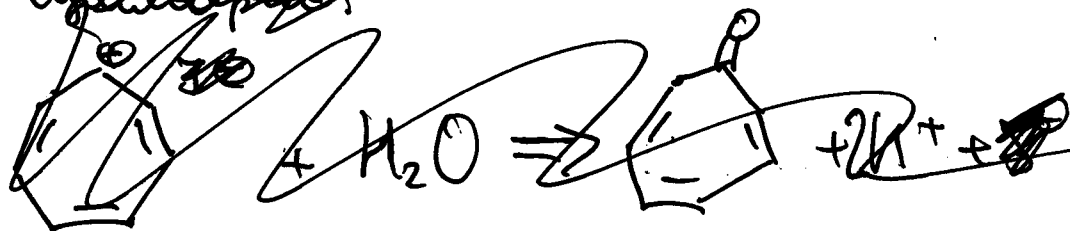
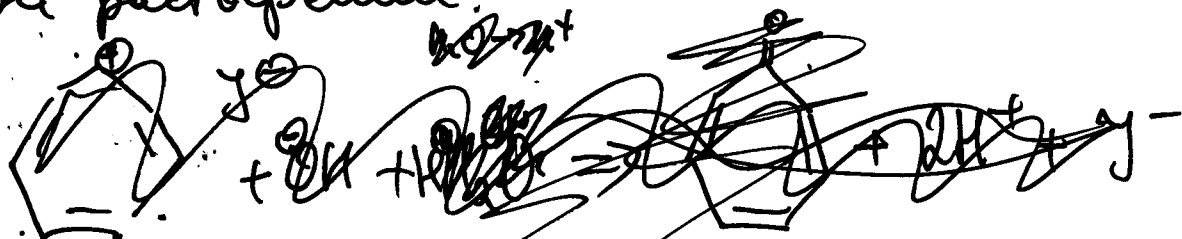
-исходный ион

(стабильн, поскольку образуется ароматическая система)

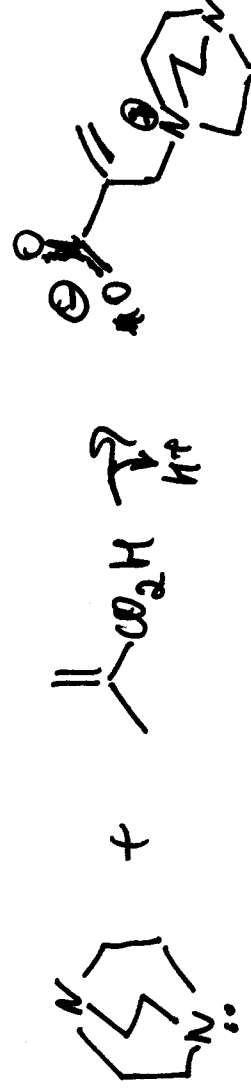
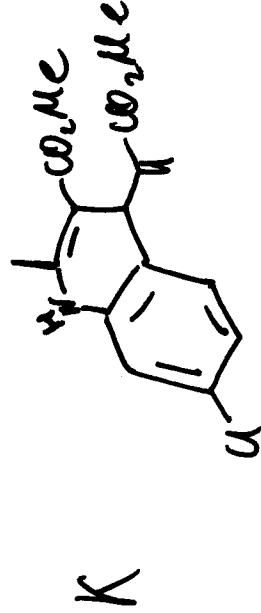
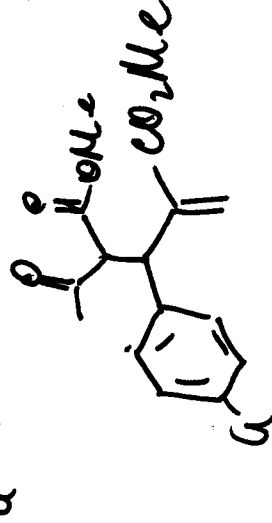
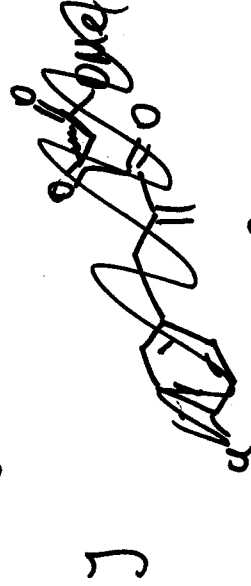


12

при растворении:



Задача 1.



Exercise 4.

3) F.K $d_i \approx \frac{d_{i-1} + d_{i+1}}{2}$

exercice 1

$$d_{1000} = \frac{3,4 + 3,67}{2} \approx 3,53$$

$$\frac{d_{1000} + d_{1001}}{2} = 3,39 \approx 3,4 \text{ et } d_{1000}$$

$\Rightarrow d_{1000} \approx 3,53$ ✓

exercice.