

Задача N 1.

*Для подражателей закрыт высокой страсти путь,
Одним безумцам по нему идти разрешено.
Низами.*

Безводный хлорид металла (вещество **A**) массой 2,0 г растворили в 50 мл этилацетата, после чего в раствор медленно ввели оксид азота (IV). Каждое добавление сопровождалось энергичным выделением окрашенного газа **X**. Добавление продолжали до тех пор, пока не прекратилось выделение **X**.

Полученный раствор нагревали в вакууме до 40-50°C и к образовавшейся вязкой смолистой массе добавили еще 100 мл N₂O₄, что привело к выделению бледно-желтых кристаллов вещества **I**. Результаты термического анализа **I**, проведенного в вакууме, представлены в таблице:

Температура, °C	70	95	125
Потеря массы, %	29,0	58,0	66,6
Образующееся соединение	II	III	IV

Дальнейшим нагреванием **IV** на воздухе можно получить 0,63 г белого порошка **B**.

Для определения молярной массы **IV** 1,00 г его растворили в 100 мл диоксана и измерили температуру замерзания полученного раствора. Понижение температуры замерзания раствора составило $\Delta t^0 = 0,113 \pm 0.005^\circ\text{C}$ (по сравнению с чистым растворителем).

Свойства диоксана:

плотность – 1,036 г/мл;

криоскопическая константа – 4,76 град· моль/кг.

Вопросы:

1. Определите состав веществ **A** и **B**
2. Установите состав соединений **I-IV** и газа **X**.
3. Напишите уравнения протекающих реакций (синтеза и термолиза).
4. С какой целью в синтезе был использован этилацетат?
5. Предложите структурные формулы веществ **I, III, IV** (попытайте нарисовать пространственное строение).
6. Предложите еще два способа получения вещества **III** (уравнения химических реакций).
7. Как получить безводный хлорид **A**, исходя из металла или вещества **B** (уравнения химических реакций)?

Задача N 2.

Эй, встряхнись, кто застыл, у кого сонный вид!

Посмотри: чудеса наука творит.

Аббас Сиххат.

Известно, что триметилалюминий в газовой фазе существенно димеризован. С ростом температуры степень диссоциации димера увеличивается. В 1942 г. К.Джилльям определил значения констант диссоциации димера, которые составили:

T, °C	100	115	156
K _p	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$7,67 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-2}$

Установлено, что триметилалюминий легко образует летучие комплексы, например с триметиламином. В одной из научных работ для молекул триметилалюминия, триметиламина, ионов тетраметилалюмината и тетраметиламмония, а также аддукта триметилалюминия с триметиламином приводятся следующие значения межатомных расстояний Al–C и C–N (мы приводим эти значения в порядке возрастания): 1,454; 1,474; 1,499; 1,957; 1,987; 2,023 Å.

Вопросы:

1. Приведите структурные формулы, наглядно изображающие геометрическое строение указанных выше мономерных частиц. В формулах укажите длины связей Al–C и N–C, выбрав их из приведенного выше ряда. Укажите также величины валентных углов.
2. Приведите структурную формулу димера триметилалюминия. Оцените значения межатомных расстояний в этой структуре.
3. Оцените энтальпию диссоциации димера триметилалюминия в указанном интервале температур. Для расчета используйте интегральную форму уравнения изобары Вант-Гоффа: $\ln K_2/K_1 = -\Delta H^\circ (1/T_2 - 1/T_1)/R$.
4. Рассчитайте степень диссоциации димера и плотность пара триметилалюминия при 156°C и давлении 1 атм.
5. При какой температуре константа равновесия диссоциации будет равна 1?
6. Как Вы думаете, при какой температуре диссоциацию димера можно считать практически полной? Ответ обоснуйте.

Задача N 3.

*И чем работа жарче и трудней,
Тем больше у него охоты к ней.
Мирза-Алекпер Сабир.*

Растворимость иода в воде при различных температурах может быть с хорошей точностью описана зависимостью:

$$0 - 50^{\circ} \text{C} [I_2] = 0,144 + 0,0038 \cdot t + 1,48 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 \quad ([I_2] - \text{г/л H}_2\text{O})$$

$$50 - 100^{\circ} \text{C} [I_2] = 2,96 - 0,104 \cdot t + 1,19 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 \quad ([I_2] - \text{г/л H}_2\text{O})$$

Для иода энтальпии плавления и испарения составляют $\Delta H_{298}^{\circ} = 15,27 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{298}^{\circ} = 41,67 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

В водных растворах солей и кислот растворимость иода может существенно меняться в зависимости от состава и концентрации. Для многих растворов эта зависимость имеет линейный вид:

$$[I_2] = A + B \cdot [YX],$$

где $[I_2]$ - концентрация растворившегося иода, моль/л; $Y = \text{H, Na, K}$; $X = \text{Cl, Br, I}$.

YX	t, °C	концентрация YX, M	A	B
HCl	25,4	0,5 - 4	0,000066	0,00173
HBr	25,0	0,5 - 4	-0,0041	0,0206
HI	25,2	0,01-0,3	-0,0031	0,536
HI	25,2	0,3 - 0,6	-0,053	0,71
NaCl	25	0,1 -1,25	0,0024	0,0023
NaCl	25	3 -5,5	0,0083	-0,00057
NaBr	25	1 - 3	0,006	0,0081
NaI	25	0,03 - 0,16	-0,00016	0,59
KCl	25	0,25 - 3	0,0024	0,0021
KBr	25	0,5 - 5	0,0051	0,011
KI	25	0,01 - 0,1	0,0013	0,50

KI	7,9	0,01 - 0,5	-0,20	0,59
KI	7,9	0,5 - 0,8	-0,12	0,78

В 1989 г. в МИТХТ им. М.В.Ломоносова была изучена растворимость иода в растворах, содержащих иодиды двухвалентных металлов. Оказалось, что на растворимости иода существенно сказывается присутствие в растворе иодидов, например, марганца или кобальта, и почти не сказывается наличие иодида кадмия. В случае иодида марганца отношение в растворе $I_2 : I^-$ достигает значения 1,45 : 1, во всех остальных случаях – существенно меньше этой величины (1,1 – 1,3).

Вопросы:

1. Определите растворимость иода в воде при 25 °C.
2. Определите энтальпию гидратации иода в воде в температурном интервале: а) 0 – 40 °C; б) 60 – 90 °C.
3. В какой форме, на Ваш взгляд, находится иод в воде?
4. Какова окраска водного раствора иода (особенно при высокой температуре)?
5. В какой форме находится иод в водных растворах приведённых в условии кислот и солей?
6. Как изменяется растворимость иода в растворах иодидов переходных металлов?
7. Какая частица (или какие частицы) образуются в растворах иодидов переходных металлов? Каково их геометрическое строение?
8. Почему соль кадмия лишь в малой степени изменяет растворимость иода в воде в отличие от солей марганца или никеля?
9. Какие частицы (и в каком соотношении) могут находиться в растворах MnI_2 , NiI_2 ?
10. Как количественно определить находящиеся в одном растворе иод и иодид-ионы?

Задача N 4.

...Меж серых гор и в мареве степей,
В пустыне знойной в даль она течет...
Самед Вургун.

"Битумные сланцы, асфальт, нефтеносные слои всегда богаты ураном. Для нефти установлены средние значения порядка 100 г урана на тонну нефти." М.Н.Гайсинский, "Ядерная химия и ее приложения", Издательский центр, М., 1961 г, стр.300.

Природный уран состоит, в основном, из двух изотопов: $^{238}_{92}U$ – 99,3% и $^{235}_{92}U$ – 0,7% с периодами полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет и $7,1 \cdot 10^8$ лет, соответственно. И тот и другой изотопы урана являются родоначальниками радиоактивных рядов. Один из рядов оканчивается стабильным изотопом свинца $^{207}_{82}Pb$, другой – стабильным изотопом $^{206}_{82}Pb$. Поскольку нефть образовалась достаточно давно, можно считать, что между

изотопами урана и остальными радиоактивными нуклидами – членами соответствующего ряда установилось "вековое равновесие": радиоактивность урана $a(U) = N(U) \cdot \lambda(U)$ равна радиоактивности каждого члена ряда, т.е.: $N(U) \cdot \lambda(U) = N_i \cdot \lambda_i$. Здесь N_i – число атомов соответствующего радиоактивного нуклида в текущий момент времени и λ_i – константа скорости распада этого нуклида. Во время транспортировки нефти морем танкер попал в аварию и получил пробоины. Примите для определенности, что в море вытекло 10^6 т нефти.

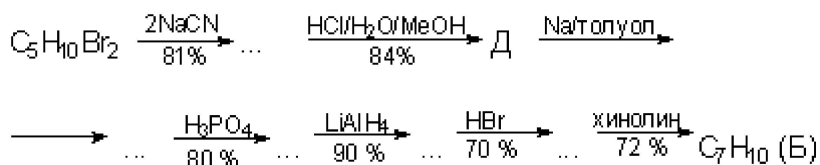
Вопросы:

1. Рассчитайте содержание каждого из изотопов урана в вылившейся нефти
2. Рассчитайте константы скорости распада изотопов урана. Примите, что в году 365 дней.
3. Рассчитайте число радиоактивных нуклидов, включая изотопы урана, в каждом радиоактивном ряду.
4. Рассчитайте суммарную радиоактивность (в единицах Кюри), которая попала в воду вместе с нефтью. Напомним, что радиоактивный распад описывается уравнением кинетики 1-го порядка. 1 Кюри (Ки) = $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк и 1 Бк = 1 распад/сек.
5. Кюри – внесистемная единица радиоактивности. Первоначальное определение Кюри связывали с массой радия–226, в которой происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ расп/с. Если взять значение $T_{1/2}$, определенное на тот момент времени, то получим: $m(^{226}\text{Ra}) = 1$ г. С уточнением периода полураспада радия–226, от этого определения отказались, хотя его можно использовать для приближенных расчетов. Какое суммарное количество радия в граммах: $^{226}\text{Ra}(T_{1/2} = 1620 \text{ лет}) + ^{223}\text{Ra}(T_{1/2} = 11,2 \text{ дня})$ попало в воду?
6. Как Вы думаете, в какой (каких) фракциях концентрируется уран при переработке сырой нефти?

Задача N 5.

*Мир тебе не потатчик.
С тобою идет он не в ногу
От него отойди,
Отыщи ты другую дорогу.
Низами.*

Легкокипящий углеводород **A** ($t_{\text{кип}}^\circ 41^\circ\text{C}$) выделяют из фракций пиролиза нефтяного сырья и коксования угля, кипящих выше 150°C . Углеводород **B**, гомолог вещества **A**, был получен в результате многостадийного синтеза из вещества **C**, молекулярная формула которого $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ (Роуз, 1961)



В реакции с малеиновым ангидридом А дает два изомера: I (98,5%) и II (1,5%), причем при повышении температуры доля II увеличивается.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции, на которой основан способ выделения А из продуктов пиролиза.
2. Установите строение Б, если ПМР спектр $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ содержит два синглета с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 2.
3. Напишите схемы указанных реакций с изображением структурных формул промежуточных веществ.
4. Предложите структурные формулы I и II. Поясните причину перехода I в II при нагревании.
5. Какие продукты следует ожидать в случае реакции Б с малеиновым ангидридом ?
Какое из веществ, А или Б, реагирует быстрее, и почему?

Задача N 6.

*Гремит нередко мудрость простотой
 И слепо тянется за красотой
 И красота порой совета мудрых
 Не слышит в простоте святой.
 Мирза-Шафи Вазех.*

В 1856 году Дж.Барлоу впервые осуществил нитрование п-цимола (пара-изопропилтолуола). В статье, опубликованной в немецком химическом журнале "Annalen der Chemie", автор писал, что ему удалось получить "маслянистую жидкость, достаточно чистую для анализа." По данным Дж.Барлоу полученное им соединение имело состав $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. В двадцатом столетии эта реакция неоднократно изучалась различными группами химиков. В 1974 году два американских исследователя из сиракузского университета (Нью-Йорк) Роджер Хан и Дэвид Страк, подробно исследуя эту реакцию, установили, что нитрование п-цимола нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) при 25°C приводит к образованию смеси п-нитротолуола (выход 11%) и двух изомерных соединений с молекулярной формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (изомер А - выход 82%, изомер В - 7%). При низкотемпературном (0°C) нитровании п-цимола с использованием в качестве нитрующего агента 100%-ной азотной кислоты в уксусном ангидриде в дополнение к п-нитротолуолу (10%) и изомерам А и В (41% и 8%, соответственно) удалось выделить еще два изомерных некристаллизующихся соединения С и D (суммарный выход 41%) состава

$C_{12}H_{17}NO_4$ (согласно частному сообщению профессора А.Фишера, проведение этой реакции при $-15^{\circ}C$ увеличивает выход **C** и **D** до 55%). Гидролиз смеси **C** и **D** действием 78%-ной серной кислоты при комнатной температуре приводит к образованию только одного вещества **A**, а при $155^{\circ}C$ (в условиях препаративной газо-жидкостной хроматографии) образуется смесь исходного п-цимола и соединения **F**, $C_{12}H_{16}O_2$.

Вопросы:

1. Объясните механизм образования п-нитротолуола при нитровании п-цимола. Почему в продуктах реакции отсутствует п-нитрокумол (п-нитроизопропилбензол)?
2. Установите структурные формулы соединений **A-F**.
3. Объясните механизм образования п-цимола при термическом превращении **C** и **D**.
4. Почему Дж.Барлоу в 1856 году привел для нитроцимолов формулу $C_{20}H_{13}NO_4$?

Задача N 7.

*Красу не оценить
Неискушенным глазом,
Алмазы огранить
Возможно лишь алмазом.
Мирза-Шафи Вазех.*

Образец индивидуального органического соединения **X** состава $C_6H_{10}O$, массой 1 г, растворен в 20 мл тяжелой воды. К раствору добавлено небольшое количество гидроксида тетраметиламмония, и полученный раствор выдержан при комнатной температуре в течение длительного времени (реакция 1). Затем к раствору добавлено 25 г карбоната калия. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, объединенные экстракты высушили безводным сульфатом магния, эфир отогнали и оставшуюся жидкость подвергли масс-спектрометрическому исследованию. В масс-спектре обнаружены пики ионов с m/e , равными 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104 с соотношением интенсивностей соответственно 2 : 4 : 14 : 42 : 146 : 17 : 3

Вещество **X** оптически недеятельно, а при взаимодействии с (+)-D-бутандиолом-2,3 образует одно оптически активное вещество **A** (реакция 2).

Каталитическое гидрирование **X** в избытке водорода при $20-30^{\circ}C$ дает два вещества **B** и **C** в соотношении 7 : 3, а при $160-180^{\circ}C$ приводит к двум другим соединениям - **D** и **E** примерно в равных количествах (реакции 3 и 4).

Вопросы:

1. Предложите все структурные формулы соединений, удовлетворяющих условиям реакции 1.

2. Обсудите для каждого из изомеров поведение в реакциях 2 - 4 .

Результаты обсуждения представьте в виде таблицы:

Структурные формулы изомера	Реакция 2	Реакция 3	Реакция 4

В первой вертикальной колонке приведите структурные формулы изомерных соединений, а в трех остальных цифрой укажите число веществ, образующихся для каждого изомера в реакциях 2 - 4 соответственно.

3. Выберите однозначно структуру **X**. Изобразите пространственное строение молекул **X**, **A**, **B** и **C**. Объясните отнесение структур **B** и **C**.

4. Назовите соединения **D** и **E** по систематической номенклатуре.