

Задания теоретического тура

36-й Международной химической олимпиады школьников

Киль, Германия, 23 июля 2004

Физические константы и полезные формулы

ф	п	н	μ	м	к	М	Г	Т
фемто	пико	нано	микро	милли	кило	мега	гига	тера
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^3	10^6	10^9	10^{12}

Универсальная газовая постоянная

$$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Фарадея

$$F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$$

В качестве стандартного давления используйте $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$

В качестве стандартной температуры используйте $T = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ К}$

Число Авогадро

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Постоянная Планка

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Скорость света в вакууме

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \Delta G = -nEF$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad \Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln Q \quad \text{где } Q = \frac{\text{произведение } c(\text{продуктов})}{\text{произведение } c(\text{реагентов})}$$

$$\Delta H(T_1) = \Delta H^0 + (T_1 - 298.15 \text{ К}) \cdot \Delta C_p \quad (\text{если } \Delta C_p \text{ не зависит от температуры})$$

Уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Закон идеального газа

$$pV = nRT$$

Уравнение Нернста

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$$

Закон Брэгга

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Закон Бэра

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

$$\rho = \frac{F}{S}$$

$$F = ma$$

$$V(\text{цилиндр}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{шар}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{шар}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н м}$$

$$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг м с}^{-2}$$

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н м}^{-2}$$

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$$

$$1 \text{ Кл} = 1 \text{ А с}$$

Задача 1: Термодинамика

(24 балла)

Для вечеринки, посвященной своему 18-летию, Петя надумал переоборудовать сарай на родительской даче в крытый бассейн. Для того чтобы оценить затраты на обогрев воды и воздуха, Петя использовал справочные данные по составу природного газа и его стоимости.

1.1 *Запишите уравнения реакций полного сгорания основных компонентов природного газа - метана и этана. Считайте, что азот в этих условиях инертен. Для этих реакций рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при стандартных условиях ($1.013 \cdot 10^5$ Па, 25.0°C), считая, что все продукты реакций находятся в газообразном состоянии.*

Состав природного газа и термодинамические свойства веществ приведены в Таблице 1.

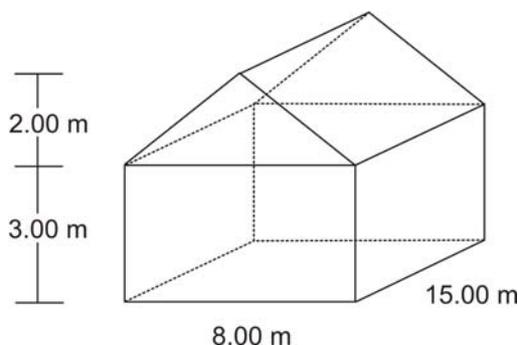
1.2 *По данным энергетической компании РУС, плотность природного газа равна 0.740 г л^{-1} (при $1.013 \cdot 10^5$ Па, 25.0°C).*

a) Рассчитайте количества метана и этана (в молях) в 1.00 м^3 природного газа (учтите, что в этих условиях природный газ, метан и этан нельзя считать идеальными газами!).

b) Рассчитайте энергию, которая выделяется при сгорании 1.00 м^3 природного газа при стандартных условиях, считая, что все продукты реакций находятся в газообразном состоянии. (Если вы не смогли рассчитать количества в п. 1.2а, считайте, что 1.00 м^3 природного газа содержит 40.00 молей веществ.)

По данным РУС, энергия сгорания составляет 9.981 кВт ч на 1 м^3 природного газа, если все продукты сгорания находятся в газообразном состоянии. Рассчитайте отклонение (в процентах) этого значения от результата, полученного в п. b).

Бассейн внутри сарая имеет размеры: ширина 3.00 м, длина 5.00 м, глубина 1.50 м (от уровня пола). Температура воды в бассейне 8.00°C , а температура воздуха в сарае (размеры указаны на рисунке) 10.0°C . Плотность воды примите равной $\rho = 1.00 \text{ кг л}^{-1}$, а воздух считайте идеальным газом.



1.3 *Рассчитайте энергию (в МДж), необходимую, чтобы нагреть воду в бассейне до 22.0°C , и энергию, которая потребуется, чтобы нагреть исходное количество воздуха (21.0 об. % O_2 , 79.0 об. % N_2) до 30.0°C при постоянном давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па.*

Примите, что средняя температура воздуха на улице 5°C. Стены и крыша сарая довольно тонкие (20.0 см), поэтому тепло через них уходит в окружающую среду (потерями тепла через пол и бассейн пренебречь). Теплопроводность стен и крыши равна 1.00 Вт К⁻¹ м⁻¹.

1.4 Рассчитайте энергию (в МДж), которая необходима для поддержания температуры 30.0°C внутри сарая в течение всей вечеринки (12 часов).

В энергетической компании PUC 1.00 м³ природного газа стоит 0.40 €, а 1 кВт ч электроэнергии - 0.137 €. Стоимость аренды газового нагревателя равна 150.00 €, а электронагревателя - 100.00 €.

1.5 Рассчитайте общую энергию (в МДж), которая потребуется Пете для "зимнего бассейна", исходя из расчетов в п. 1.3 и 1.4. Какой объем природного газа ему потребуется, если КПД газового нагревателя равен 90%?

Сравните общие финансовые затраты на нагревание природным газом с общими затратами на электроэнергию. Используйте приведенные выше расценки PUC. Считайте, что КПД электронагревателя равен 100%.

Таблица 1: Состав природного газа

Вещество	Мольная доля x	ΔH^0 , кДж моль ⁻¹	S^0 , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	C_p^0 , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
CO ₂ (г)	0.0024	-393.5	213.8	37.1
N ₂ (г)	0.0134	0.0	191.6	29.1
CH ₄ (г)	0.9732	-74.6	186.3	35.7
C ₂ H ₆ (г)	0.0110	-84.0	229.2	52.5
H ₂ O (ж)	-	-285.8	70.0	75.3
H ₂ O (г)	-	-241.8	188.8	33.6
O ₂ (г)	-	0.0	205.2	29.4

Формула:

$$J = E \cdot (S \cdot \Delta t)^{-1} = \lambda_{\text{wall}} \cdot \Delta T \cdot d^{-1} \quad (S - \text{площадь, } \Delta t - \text{время, } E - \text{энергия})$$

J поток энергии по градиенту температуры на единицу площади в единицу времени

d толщина стены и крыши

λ_{wall} теплопроводность стены и крыши

ΔT разница температур внутри и снаружи дома.

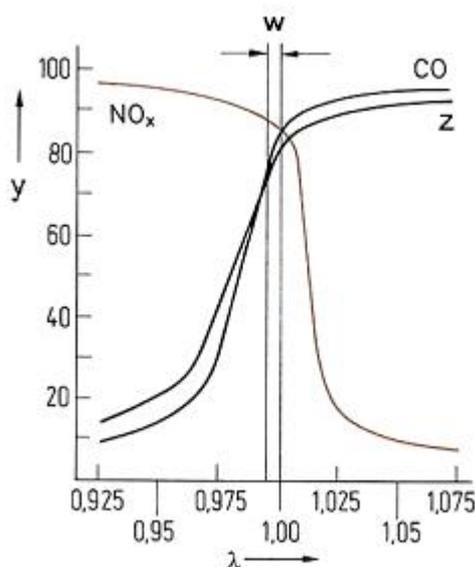
Задача 2: Кинетика реакций на поверхности катализаторов (23 балла)

В выхлопных газах двигателя основными загрязнителями окружающей среды являются угарный газ, оксид азота(II) и несгоревшие углеводороды, например, октан. Для того чтобы уменьшить вредные выбросы, эти продукты превращают в углекислый газ, азот и воду в трехходовом каталитическом конвертере.

2.1 Запишите уравнения химических реакций, протекающих в каталитическом конвертере с участием этих веществ.

Для контроля степени очистки выхлопных газов используется λ -датчик, который расположен в выхлопной трубе между двигателем и катализатором. Датчик измеряет величину λ , которая определяется так:

$$\lambda = \frac{\text{количество воздуха на входе в конвертор}}{\text{количество воздуха, необходимое для полного сгорания}}$$



w: λ -окно
y: степень превращения (%)
z: углеводороды

2.2 В листе ответов отметьте крестиком правильный вариант для каждого утверждения.

	Истина	Ложь	Нельзя ответить
Если значение λ находится в λ -окне, угарный газ и углеводороды могут быть окислены в трехходовом конвертере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
При $\lambda > 1$ угарный газ и углеводорода могут быть окислены в трехходовом конвертере.	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
При $\lambda < 0.975$ оксид азота (II) почти не восстанавливается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Адсорбция молекул газа на твердой поверхности может быть описана простой моделью, использующей уравнение изотермы Лэнгмюра: $\theta = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$,

где θ - доля адсорбционных центров на поверхности, которые заняты молекулами газа, p - давление газа, K - константа.

Адсорбция некоторого газа при 25 °С может быть описана уравнением изотермы Лэнгмюра с $K = 0.85 \text{ кПа}^{-1}$.

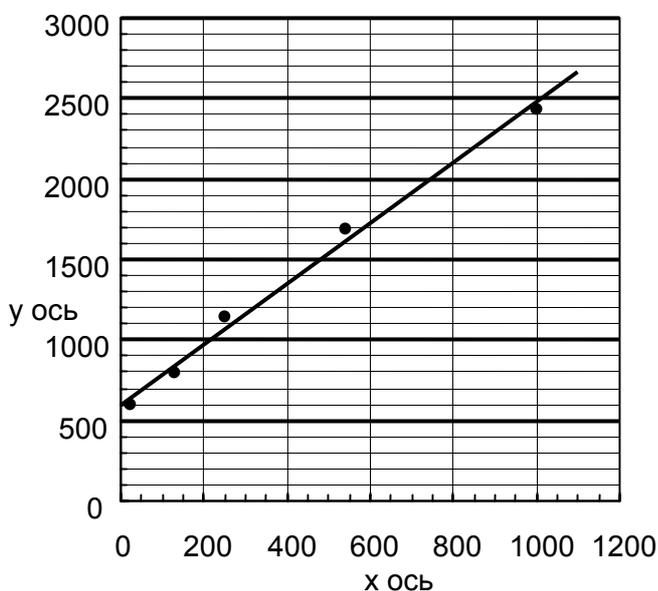
2.3 а) Рассчитайте долю поверхностных адсорбционных центров θ , занятых молекулами, при давлении газа 0.65 кПа.

2.3 б) Рассчитайте давление p , при котором 15 % поверхностных адсорбционных центров будет занято молекулами газа.

2.3 в) Скорость r разложения молекул газа на поверхности твердого тела зависит от доли поверхностных адсорбционных центров, занятых молекулами, θ (обратный процесс не протекает) следующим образом: $r = k \cdot \theta$

Какой порядок имеет реакция разложения при низких и высоких давлениях газа в предположении справедливости изотермы Лэнгмюра (продукты не принимайте во внимание) ?

2.3 д) Результаты измерения адсорбции другого газа на поверхности металла (при 25°С) приведены на рисунке:



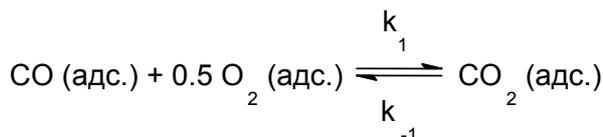
x-ось: p , Па
y-ось: $p \cdot V_a^{-1}$, Па·см⁻³

V_a - объем адсорбированного газа.

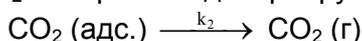
Используя уравнение изотермы Лэнгмюра, определите объем газа $V_{a,max}$, необходимый для полного заполнения всех адсорбционных центров на поверхности металла, а также значение произведения $K \cdot V_{a,max}$. Подсказка: примите θ

$$= \frac{V_a}{V_{a,max}}.$$

Допустим, что каталитическое окисление CO на однородной поверхности Pd протекает следующим образом. На первой стадии адсорбированные CO и O₂ образуют адсорбированный CO₂ в результате быстрого равновесного процесса:



На второй, медленной стадии, CO₂ необратимо десорбируется с поверхности:



2.4 Выведите формулу для зависимости скорости реакции образования газообразного CO₂ от парциальных давлений всех участников реакции.

Подсказка: для каждого газа используйте уравнение изотермы Лэнгмюра для смеси газов:

$$\theta(i) = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + \sum_j K_j \cdot p_j} \quad i, j: \text{индексы газов.}$$

Задача 3: Соединения одновалентных щелочноземельных металлов

(21 балл)

Ранее в литературе встречались сообщения о соединениях одновалентного кальция. До недавнего времени природа этих "соединений" была неизвестной, но они все же представляют значительный интерес для химии твердого тела.

Предпринимались попытки восстановить CaCl_2 до CaCl с помощью:

(a) кальция (b) водорода (c) углерода.

3.1 Напишите соответствующие уравнения реакций, которые могли бы привести к образованию CaCl в каждом из этих случаев.

Если попытаться восстановить CaCl_2 стехиометрическим (мольное соотношение 1:1) количеством Ca , в результате получается гетерогенный серый продукт. При внимательном рассмотрении этого продукта под микроскопом можно увидеть серебристые металлические частицы и бесцветные кристаллы.

3.2 Какими веществами являются эти металлические частицы и бесцветные кристаллы?

Если попытаться восстановить CaCl_2 водородом, образуется продукт белого цвета. По результатам количественного анализа, это вещество содержит (в массовых долях) 52.36 % кальция и 46.32 % хлора.

3.3 Определите эмпирическую формулу образовавшегося вещества.

Если попытаться восстановить CaCl_2 углеродом, образуется кристаллический продукт красного цвета. По результатам количественного анализа, мольное соотношение Ca и Cl в этом веществе составляет $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1.5 : 1$.

При гидролизе данного красного кристаллического вещества образуется тот же газ, что и при гидролизе Mg_2C_3 .

3.4 а) Изобразите структурные формулы двух нециклических структурных изомеров газообразного вещества, образующегося в результате гидролиза.

б) Какое вещество образуется в результате реакции CaCl_2 с углеродом? (Считать, что одновалентный кальций не существует).

Поскольку все эти попытки синтеза не приводят к образованию CaCl , обсудим гипотетическую структуру этого вещества. Логично предположить, что CaCl кристаллизуется в решетке простейшего типа.

Обычно тип кристаллической решетки соединения определяется отношением радиусов катиона $r(\text{M}^{m+})$ и аниона $r(\text{X}^{x-})$, как показано ниже в таблице для соединений состава MX .

Координационное число катиона М	Тип окружения аниона X	Отношение радиусов r_M/r_X	Структурный тип решетки	Расчетная величина $\Delta_L H^0$ для CaCl
3	треугольник	0.155-0.225	BN	- 663.8 кДж моль ⁻¹
4	тетраэдр	0.225-0.414	ZnS	- 704.8 кДж моль ⁻¹
6	октаэдр	0.414-0.732	NaCl	- 751.9 кДж моль ⁻¹
8	куб	0.732-1.000	CsCl	- 758.4 кДж моль ⁻¹

$\Delta_L H^0$ (CaCl) — изменение энтальпии для реакции $\text{Ca}^+(\text{г}) + \text{Cl}^-(\text{г}) = \text{CaCl}(\text{тв})$

3.5a) Решетка какого типа наиболее вероятна для CaCl?

[$r(\text{Ca}^+) \approx 120$ пм (расчетная величина), $r(\text{Cl}^-) \approx 167$ пм]]

Энергия кристаллической решетки $\Delta_L H^0$ — это только один из факторов, по которому можно судить о термодинамической стабильности CaCl. Для того, чтобы оценить устойчивость CaCl по отношению к разложению на простые вещества, требуется знать $\Delta_f H^0$ — значение стандартной энтальпии образования CaCl.

3.5b) Рассчитайте значение $\Delta_f H^0$ (CaCl), используя цикл Борна-Габера.

Теплота плавления	$\Delta_{\text{fusion}} H^0(\text{Ca})$		9.3 кДж моль ⁻¹
Энтальпия ионизации	$\Delta_{1. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^+$	589.7 кДж моль ⁻¹
Энтальпия ионизации	$\Delta_{2. \text{IE}} H(\text{Ca})$	$\text{Ca}^+ \longrightarrow \text{Ca}^{2+}$	1145.0 кДж моль ⁻¹
Теплота испарения	$\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ca})$		150.0 кДж моль ⁻¹
Энергия диссоциации	$\Delta_{\text{diss}} H(\text{Cl}_2)$	$\text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}$	240.0 кДж моль ⁻¹
Энтальпия образования	$\Delta_f H^0(\text{CaCl}_2)$		-796.0 кДж моль ⁻¹
Сродство к электрону	$\Delta_{\text{EA}} H(\text{Cl})$	$\text{Cl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$	- 349.0 кДж моль ⁻¹

Для того чтобы оценить термодинамическую устойчивость CaCl по отношению к диспропорционированию на Ca и CaCl₂, необходимо рассчитать значение стандартной энтальпии этого процесса. (Изменение энтропии ΔS очень мало в данном случае, поэтому им можно пренебречь).

3.6 С точки зрения термодинамики, происходит ли диспропорционирование CaCl? Подтвердите ваш вывод расчетами.

Задача 4: Определение атомных масс

(20 баллов)

В реакции простого вещества, образованного элементом X, с водородом получают соединения, принадлежащие к классу, аналогичному углеводородам. При гидрировании 5.000 г вещества X образовалось 5.628 г смеси X-аналогов метана и этана в мольном отношении 2:1.

4.1 Определите молярную массу X. Приведите химический символ X и изобразите пространственное строение обоих продуктов.

Данные, приведенные ниже, имеют большое историческое значение.

Минерал аргиродит - это стехиометрическое соединение, которое содержит серебро (степень окисления +1), серу (степень окисления -2) и неизвестный элемент Y (степень окисления +4). Массовое соотношение серебра и элемента Y в аргиродите равно $m(\text{Ag}) : m(\text{Y}) = 11.88 : 1$. Элемент Y образует красновато-коричневый низший сульфид (где Y имеет степень окисления +2) и белый высший сульфид (где Y имеет степень окисления +4). Низший сульфид образуется при нагревании аргиродита в токе водорода. Другие продукты этой реакции - Ag_2S и H_2S . Для количественного восстановления 10.0 г аргиродита потребовалось 0.295 л водорода при 400 K и 100 кПа.

4.2 Используя эту информацию, определите молярную массу элемента Y. Приведите химический символ Y и эмпирическую формулу аргиродита.

Атомные массы можно определить по спектроскопическим данным.

Колебательную частоту $\tilde{\nu}$ в ИК спектре можно рассчитать по закону Гука (обратите внимание на согласование размерностей):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\tilde{\nu}$ колебательная частота связи (см^{-1})

c скорость света

k силовая постоянная связи ($\text{Н м}^{-1} = \text{кг с}^{-2}$)

μ приведенная масса, которая для молекул типа AB_4 дается выражением

$$\mu = \frac{3m(A)m(B)}{3m(A) + 4m(B)}$$

$m(A), m(B)$ массы атомов.

Колебательная частота связи C-H в метане равна 3030.00 см^{-1} , а колебательная частота для Z-аналога метана составляет 2938.45 см^{-1} . Энергия связи C-H в метане равна $438.4 \text{ кДж моль}^{-1}$, а энергия связи Z-H в Z-аналоге метана составляет $450.2 \text{ кДж моль}^{-1}$.

4.3 Используя закон Гука, определите силовую постоянную k связи C-H.

Рассчитайте силовую постоянную k связи Z-H, считая, что силовые постоянные прямо пропорциональны энергиям связи.

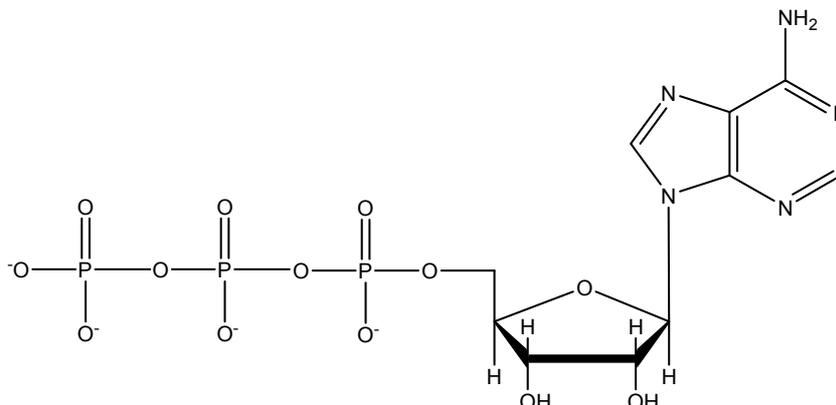
Определите молярную массу элемента Z.

Приведите химический символ Z.

Задача 5: Термодинамика в биохимии

(18 баллов)

Структура АТФ⁴⁻



Сдвиг химического равновесия при помощи АТФ:

Животные используют свободную энергию, получаемую в результате окисления пищи, для поддержания неравновесных концентраций АТФ, АДФ и фосфата. Следующие значения концентраций были определены в красных кровяных тельцах:

$$\begin{aligned}c(\text{АТФ}^{4-}) &= 2.25 \text{ ммоль л}^{-1} \\c(\text{АДФ}^{3-}) &= 0.25 \text{ ммоль л}^{-1} \\c(\text{HPO}_4^{2-}) &= 1.65 \text{ ммоль л}^{-1}\end{aligned}$$

Свободная энергия, запасенная в АТФ, может выделяться в результате следующей реакции:

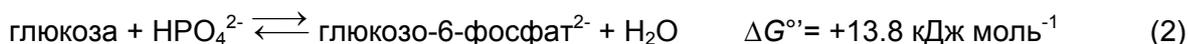


Поскольку в большинстве клеток значение рН близко к 7, биохимики используют $\Delta G^{\circ'}$ вместо ΔG° . По определению, стандартная $\Delta G^{\circ'}$ соответствует постоянному значению рН, равному 7. В связи с этим, в уравнениях, включающих $\Delta G^{\circ'}$ и K' для реакций при рН=7, концентрацию протонов H^+ опускают.

Стандартная концентрация равна 1 моль л⁻¹.

5.1 Рассчитайте реальное значение $\Delta G'$ для реакции (1), протекающей в красных кровяных тельцах при 25°C и рН = 7.

В клетках протекают многие так называемые “анаболические” реакции, которые, на первый взгляд, термодинамически невыгодны из-за положительного значения ΔG . В качестве примера можно привести фосфорилирование глюкозы:



5.2 Рассчитайте значение константы равновесия K' для реакции (2). Найдите отношение концентраций $c(\text{глюкозо-6-фосфат}) / c(\text{глюкоза})$ в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и рН = 7.

Для сдвига равновесия в сторону большей концентрации глюкозо-6-фосфата, в организме реакция (2) сопряжена с гидролизом АТФ:



5.3 *Рассчитайте значения ΔG° и K' для реакции (3). Чему равно в данном случае отношение концентраций $c(\text{глюкозо-6-фосфат}) / c(\text{глюкоза})$ в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и $\text{pH} = 7$?*

Синтез АТФ:

Взрослый человек получает из пищи энергию ($\Delta G'$), равную 8000 кДж в день.

5.4 а) *Какова масса АТФ, производимого организмом в день, если для синтеза АТФ используется половина энергии, получаемой из пищи? При расчете допустите, что $\Delta G'$ реакции (1) равно $-52 \text{ кДж моль}^{-1}$, а молярная масса АТФ равна 503 г моль^{-1}*

б) *Какова в среднем масса АТФ, содержащегося в организме в любой момент времени, если среднее время жизни молекулы АТФ до того, как она будет гидролизована, составляет 1 мин?*

с) *На что расходуется оставшаяся свободная энергия, которая не используется для синтеза АТФ? Отметьте правильный вариант.*

- Энергия используется для понижения энтропии тела
- Энергия выделяется из организма в виде О-Н связей молекулы воды и С=О связей молекулы диоксида углерода
- Энергия используется для регенерации правильного состояния ферментов, которые катализируют образование АТФ
- Энергия используется для поддержания температуры тела человека

В животных клетках энергия, полученная в результате окисления пищи, используется для выкачивания протонов из специализированных мембранных органелл, называемых митохондриями. Фермент АТФ-синтаза обеспечивает обратное проникновение протонов внутрь митохондрий, если одновременно с этим осуществляется синтез АТФ из АДФ и фосфата.

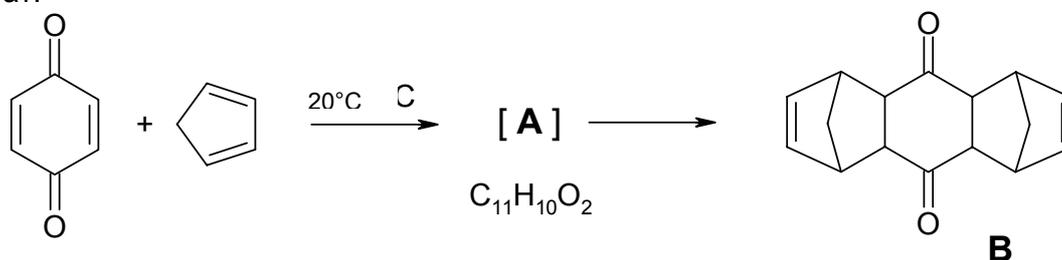
5.5 а) *Какое число протонов (H^+) содержится внутри сферической митохондрии с диаметром 1 микрометр при $\text{pH} = 7$?*

б) *В одной клетке печени содержится 1000 митохондрий. Какое число протонов должно проникнуть через АТФ-синтазу в каждую митохондрию, чтобы обеспечить синтез 0.2 фемтограмм АТФ в этой клетке печени? В расчетах примите, что для синтеза 1 молекулы АТФ необходимо проникновение 3 протонов в митохондрию.*

Задача 6: Реакции Дильса-Альдера

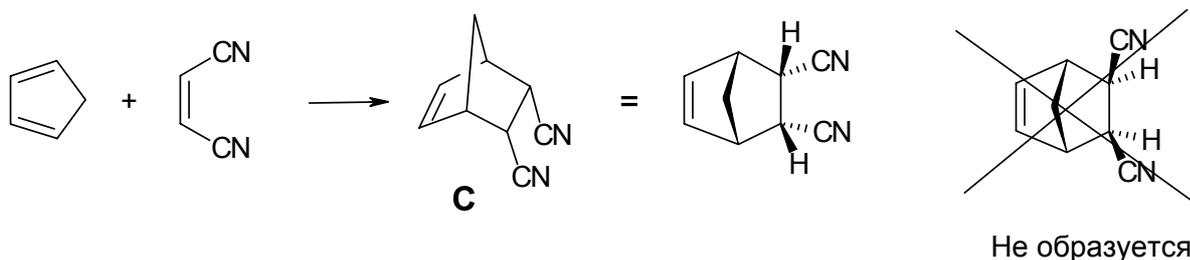
(20 баллов)

Реакция Дильса-Альдера, согласованное [4+2]-циклоприсоединение диена и олефина с образованием циклогексена, была открыта в 1928 в Киле. Профессор Отто Дильс и его коллега Курт Альдер смешали *p*-бензохинон с избытком цикlopентадиена и получили следующий результат:



6.1 Изобразите структурную формулу соединения **A** (без стереохимической информации).

Реакция Дильса-Альдера является согласованной, одностадийной реакцией, которая протекает с высокой стереоспецифичностью. Например, в результате следующей реакции образуется только один стереоизомер **C**



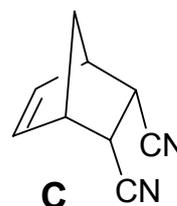
Если использовать *E*-изомер того же олефина, образуются два других стереоизомера **D1** и **D2**.

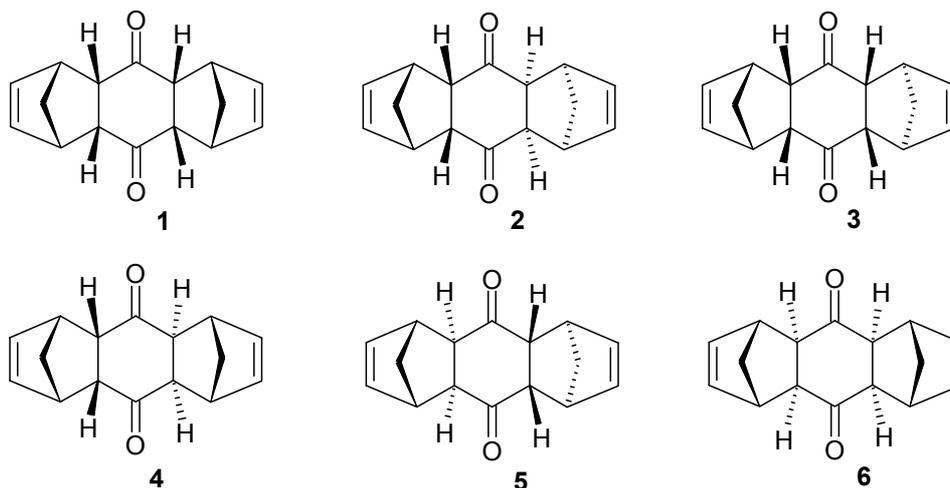
6.2 Изобразите структурные формулы **D1** и **D2**.

В результате изначальной реакции (образование **B** из cyclopentadiена и бензохинона) Дильс и Альдер обнаружили только один из шести возможных стереоизомеров **B**, которые приведены ниже (смотри следующую страницу).

Подсказки:

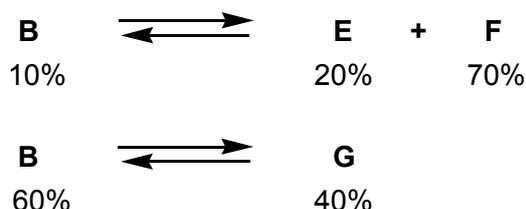
- помните о стереоспецифическом образовании **C**
- и
- учтите, что образуется стерически менее затрудненный изомер.





6.3 Какой единственный изомер из шести приведенных стереоизомеров 1-6 соединения В выделили Дильс и Альдер?

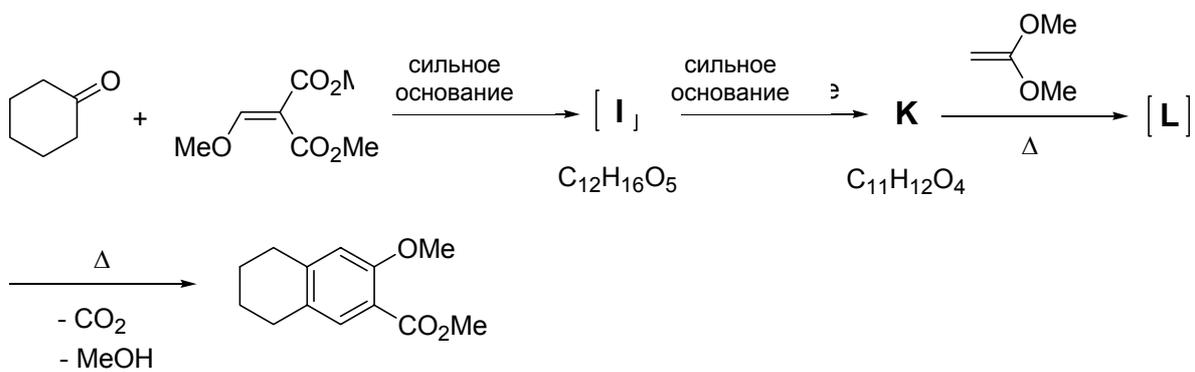
После длительного нагревания (15 ч, 120°C) изначально выделенного стереоизомера **В** (температура плавления 157°C) Дильс и Альдер получили два новых стереоизомера **Е** (температура плавления 153°C) и **Г** (температура плавления 163°C). В другом эксперименте при обработке **В** каталитическим количеством сильного основания при 25°C и последующем достижении равновесия было установлено образование еще одного стереоизомера **Г** (температура плавления 184°C).



6.4 В листе ответов отметьте крестиком правильный вариант для каждого утверждения.

	Истина	Ложь	Невозможно решить
Реакция Дильса-Альдера обратима	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Образование В в изначальной реакции контролируется термодинамически	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
В термодинамически более стабильно, чем Е	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Е термодинамически менее стабильно, чем Г	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Г является энантиомером В	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Г термодинамически более стабильно, чем Г	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Подсказка: Для ответа на эти вопросы Вам не обязательно знать, какие именно из шести стереоизомеров 1 - 6, приведенных выше, соответствуют соединениям Е, F и G. Реакция Дильса-Альдера играет также важную роль в следующей последовательности реакций.



6.5 Изобразите структурные формулы I, K и L.

Подсказки: - K содержит только одну метильную группу.
 - L - Дильс-Альдеровский аддукт соединения K и приведенного на схеме алкена.

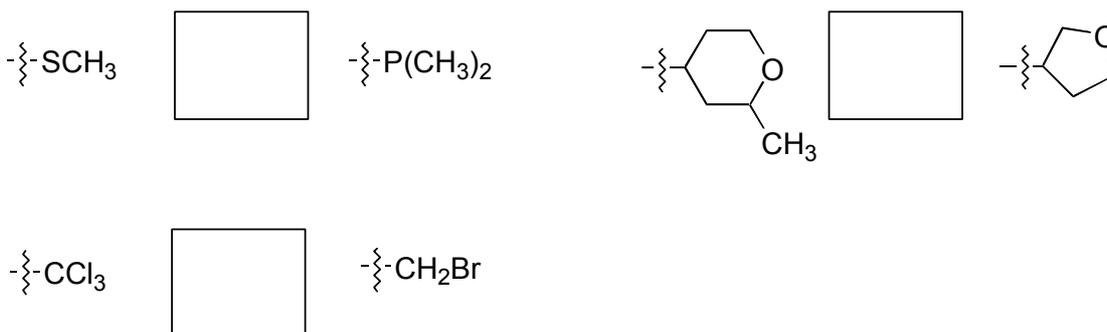
Задача 7: Стереохимия

(21 балл)

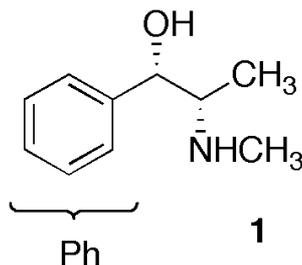
Абсолютную конфигурацию молекул описывают с использованием правил Кана-Ингольда-Прелога.

7.1 Используя правило Кана-Ингольда-Прелога, сравните старшинство заместителей в указанных на листе ответов парах.

Поставьте в рамках знаки < или > (A < B означает: A младше B) :



Псевдоэфедрин (вещество **1**) входит в состав многих лекарственных препаратов.



7.2 Отметьте звездочкой (*) все хиральные центры вещества **1**.

Заместители у каждого хирального центра расположите в таблице по убыванию старшинства.

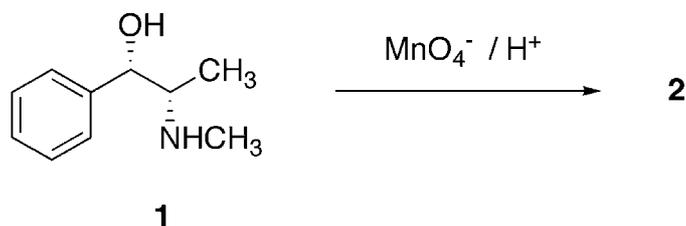
Укажите на формуле абсолютные конфигурации хиральных центров (R или S). старшинство уменьшается

→			

7.3 Изобразите одну из проекций молекулы вещества **1** – Ньюмена ИЛИ перспективную.

Изобразите Фишеровскую проекцию вещества **1**.

Обработка вещества **1** кислым раствором перманганата в мягких условиях приводит к метиону (вещество **2**):



7.4 Нарисуйте структурную формулу вещества 2 с правильной стереохимией.

Запишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, расставив стехиометрические коэффициенты. В уравнении над символами всех атомов, у которых при реакции меняются степени окисления, поставьте значения степеней окисления.

Обработка вещества **2** алюмогидридом лития LiAlH_4 приводит к образованию единственного продукта – соединения **3**, температура плавления которого отличается от температуры плавления вещества **1**:



7.5 а) Нарисуйте структурную формулу вещества 3 с правильной стереохимией.

7.5 б) Отметьте правильные утверждения об изомерных веществах 1 и 3.

	истина	ложь
1 и 3 – стереоизомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – энантиомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – диастереомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
1 и 3 – конформационные изомеры	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

7.5 с) Нарисуйте структурную модель, объясняющую такой ход реакции, который ведет к превращению вещества 2 в единственный продукт 3

Задача 8: Коллоиды

(22 балла)

Соединяя в наночастицах неорганические и органические компоненты, удается получать гибридные материалы с уникальными свойствами.

Информация:

При ответе на все вопросы задачи считайте, что температура $T = 298,15 \text{ K}$.

Раствор А – это водный раствор CaCl_2 с концентрацией 1.780 г л^{-1} .

Раствор В – это водный раствор Na_2CO_3 с концентрацией 1.700 г л^{-1} .

$\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.37$

$\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-) = 10.33$

8.1 *Рассчитайте pH раствора В, указав использованные при расчетах приближения.*

При смешивании 100 мл раствора **А** и 100 мл раствора **В** образуется раствор **С**. pH раствора **С** доводят до 10. Образуется осадок.

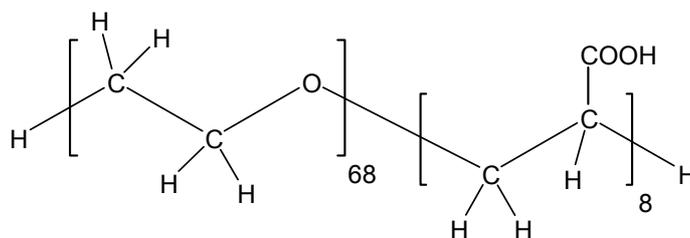
Произведения растворимости:

$K_{sp}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 6.46 \cdot 10^{-6} \text{ моль}^3 \text{ л}^{-3}$

$K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 3.31 \cdot 10^{-9} \text{ моль}^2 \text{ л}^{-2}$

8.2 *Для каждого из веществ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 укажите и подтвердите расчетом, осаждается ли оно в указанных условиях.*

В сходном эксперименте 100 мл раствора **А** дополнительно содержат 2 г сополимера. Этот сополимер состоит из двух водорастворимых блоков: блока полиэтиленоксида и блока полиакриловой кислоты



Полимер не претерпевает никаких химических превращений (за исключением диссоциации кислотных групп). Несмотря на это, он оказывает сильное влияние: при смешивании растворов А и В осадок не образуется. Действие сополимера основано на том, что к поверхности образующихся маленьких частичек карбоната кальция присоединяются цепи полимера. Эти цепи предотвращают дальнейший рост кристаллов карбоната кальция, и гибридные наночастицы остаются в растворе.

8.3. *Обведите кружком блок в формуле сополимера, который присоединяется к поверхности растущего кристалла карбоната кальция.*

Для исследования свойств гибридных частиц их выделили из раствора, в котором проходил синтез, перенесли в 50 мл водного раствора NaOH ($c(\text{NaOH}) = 0.19 \text{ моль л}^{-1}$) и добавили 200 мл воды.

В полученном после этих операций растворе присутствуют лишь гибридные наночастицы, а дополнительных ионов кальция и карбонат-ионов нет. В кислотно-основных равновесиях участвуют все карбоксильные группы сополимера.

- В полученном растворе $\text{pH} = 12.30$.
- Электронная микроскопия позволяет наблюдать лишь неорганические частицы, но не органополимер. Наблюдали сферические частицы, диаметр которых составлял 100 нм.
- Молярная масса гибридных частиц (включая и неорганическую, и органическую части) $M = 8.01 \cdot 10^8 \text{ г моль}^{-1}$
- Заряд каждой из наночастиц $Z = - 800$.
- ($\text{pK}_a(\text{COOH}, \text{ в сополимере}) = 4.88$)

8.4 *Рассчитайте массу сополимера, перешедшего из его исходного количества (2 г) в состав гибридных частиц.*

8.5. *Установите расчетом, какая из возможных модификаций карбоната кальция находится в гибридных частицах.*

	Модификация	Плотность
	Кальцит	2.71 г см^{-3}
	Ватерит	2.54 г см^{-3}
	Арагонит	2.95 г см^{-3}