

42nd International Chemistry Olympiad Japan, 2010

Preparatory Problems

Перевод:
В.Н.Хвалюк, Е.В.Павлечко, Ю.С.Головко
Белорусский государственный университет
Химический факультет, 2010 год



Chemistry : the key to our future



Постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Уравнение состояния идеального газа	$pV = nRT$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Постоянная Фарадея	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Уравнение Нернста	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{ox}}}{P_{\text{red}}}$
Скорость света в вакууме	$c = 3.000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Логарифмы	$\ln x = 2.303 \log x$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 K	Закон Бугера-Ламберта-Бэра	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

При расчетах термодинамических констант равновесия используйте безразмерные концентрации, а за стандартную примите концентрацию 1 моль л⁻¹. При расчетах считайте все газы идеальными.

Таблица периодической системы элементов

1																	18
1 H 1.01	2											13	14	15	16	17	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							
			57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
			89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Теоретическое задание

Вопросы повышенного уровня трудности

Теоретические вопросы

Структура твердого тела: металлы, соли металлов.

Термодинамика: электрохимические ячейки, соотношение между константами равновесия, электродвижущая сила и стандартная энергия Гиббса, влияние температуры на константу равновесия.

Квантовая химия: квантование энергии, проявление квантования в спектроскопии.

Электронная структура: атомные и молекулярные орбитали, электроны и электропроводность.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР): интерпретация ^1H ЯМР спектров, химические сдвиги, мультиплетность, константы спин-спинового взаимодействия, соотношение интенсивностей пиков в спектре ЯМР.

Химия углеводов: равновесие между линейной и циклической формой, пиранозы и фуранозы, проекции Хеурса и конформационные формулы, химические свойства.

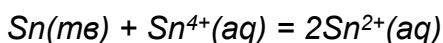


Задача 1. Константа равновесия

Ответьте на следующие вопросы с использованием значений стандартных потенциалов E° , приведенных в таблице.

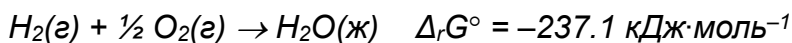
Полуреакция	E°_{298} , В
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.27

а) Вычислите константу равновесия K для следующей реакции при 298 К:



б) Вычислите растворимость S (в моль·кг⁻¹) Hg_2Cl_2 в воде при 298 К. В водном растворе ртуть присутствует в виде катиона Hg_2^{2+} .

в) Вычислите стандартный потенциал E° топливного элемента с использованием следующей реакции, в которой участвуют два электрона:



Задача 2. Скорость звука

Теплоемкость 1 моль одноатомного газа, такого как гелий, при постоянном объеме $C_{v,m}$ равна $C_{v,m} = 3/2R$, где R – универсальная газовая постоянная. Величина $C_{v,m}$ соответствует увеличению энергии поступательного движения молекул газа при увеличении температуры на 1 К. Предполагается, что скорость движения атомов уменьшается до нуля при 0 К.

а) Получите выражение, связывающее среднюю скорость молекул газа v с его молярной массой M при температуре T .

Скорость звука v_s в одноатомных газах пропорциональна (и примерно равна) скорости движения молекул газа v . Скорость звука в He и Ar при комнатной температуре равна 1007 м·с⁻¹ и 319 м·с⁻¹ соответственно.

б) Оцените скорость звука в неоне $v_s(\text{Ne})$ при комнатной температуре.

Задача 3. Структура наноматериалов

Фуллерены – это группа широко известных материалов с полый сферической структурой. Эти наноматериалы являются новыми аллотропными модификациями углерода. Структура фуллеренов, состоящих из n атомов углерода, включает 12 пятиугольников и $(n/2-10)$ шестиугольников, где n – четное число ($n \geq 20$).

Ответьте на следующие вопросы, полагая, что длина каждой связи С-С в фуллерене равна 0.14 нм и что масса каждого атома углерода сосредоточена в одной точке.

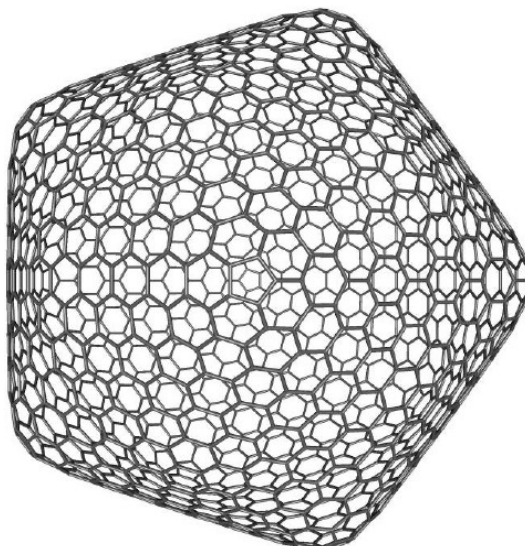


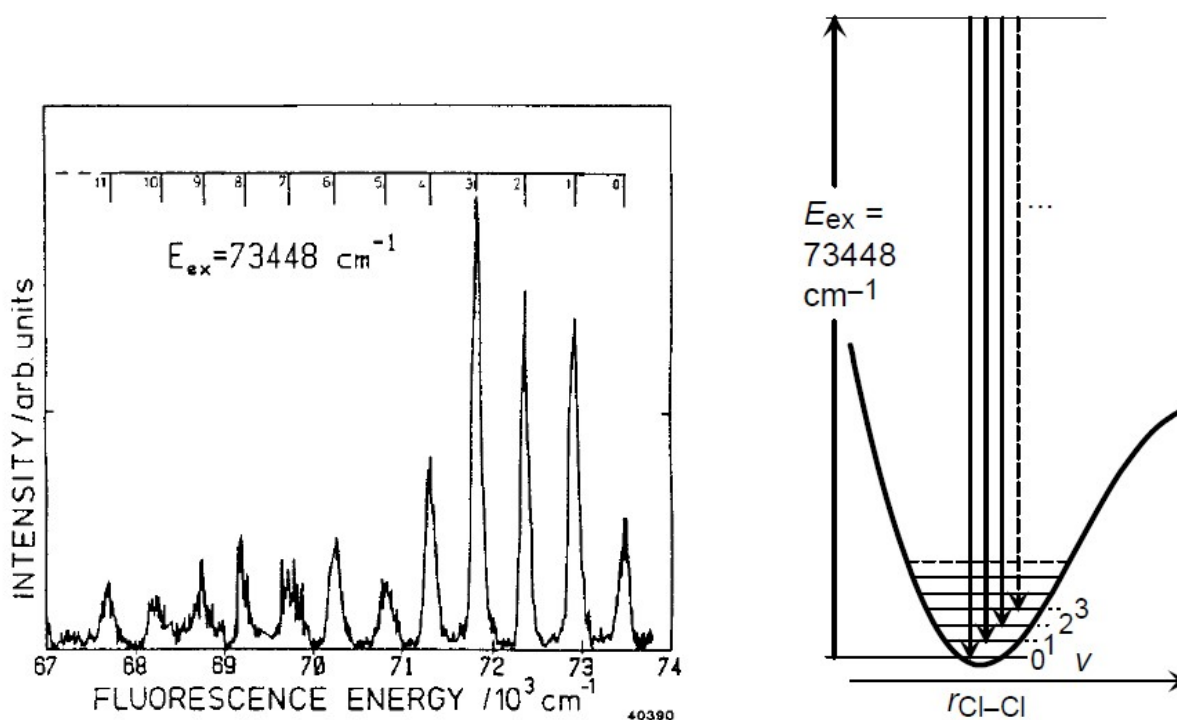
Рис. 1. Структура большого фуллерена C_{1500}

- a) Вычислите площадь поверхности фуллеренов (в нм^2), состоящих из n атомов углерода ($1 \text{ нм}^2 = 10^{-18} \text{ м}^2$).
- b) Вычислите радиус фуллеренов (в нм) как функцию n . Считайте, что молекула фуллерена представляет собой идеальную сферу.
- c) На рис. 1 показан большой фуллерен C_{1500} . Одним из возможных приложений таких больших фуллеренов является их использование в качестве «молекулярного воздушного шарика», который может плавать в воздухе. При 300 К и 101325 Па плотность этих полых сферических молекул может быть меньше плотности воздуха (80% N_2 и 20% O_2). Вычислите наименьшее число атомов углерода и наименьший радиус фуллерена (в нм), удовлетворяющие этому условию. В данном

случае молекула фуллерена является достаточно жесткой, чтобы сохранять свою структуру под давлением воздуха. Считайте, что она представляет собой идеальную сферу.

Задача 4. Колебательные состояния Cl_2

Волновое число (в см^{-1}) – это величина, обратная длине волны. Она часто используется как мера энергии фотона с соответствующей длиной волны. На следующем рисунке показан спектр испускания газообразного Cl_2 , возбужденного излучением с волновым числом 73448 см^{-1} . На спектре видна последовательность пиков, каждый из которых соответствует флуоресценции при переходе в колебательное состояние с квантовым числом v ($= 0, 1, 2, \dots$).



а) Оцените расстояние между соседними колебательными уровнями энергии E_v (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) в основном электронном состоянии Cl_2 . Для расчетов выберите любую пару соседних пиков.

Задача 5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Колебания двухатомной молекулы можно рассматривать как растяжение и сжатие пружины (рис. 1). Упругость такой воображаемой пружины выражается с помощью силовой постоянной k , величина которой выше для сильных связей и ниже для слабых. Из квантово-механического анализа колебательного движения в двухатомных молекулах следует, что энергия колебаний принимает дискретные значения. Энергию колебаний E_v можно выразить следующим уравнением: $E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right)$, где h - постоянная Планка, v – колебательное квантовое число, принимающее любое целое неотрицательное значение (0, 1, 2 ...), а μ – приведенная масса молекулы

$\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, m_1 \text{ и } m_2 - \text{массы атомов} \right)$.

Когда молекулу облучают излучением с высокой интенсивностью, таким, как лазерное излучение, рассеиваемое излучение имеет энергию, отличающуюся от энергии падающего излучения. Это оптическое явление называется комбинационным рассеянием. Как показано на рис. 2, в данном оптическом процессе разность энергий между рассеянным и падающим лазерным излучением равна энергии колебаний молекулы.

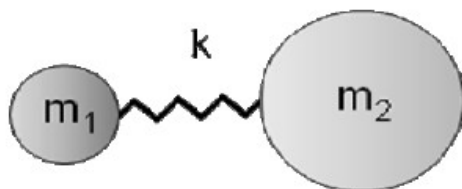


Рис. 1

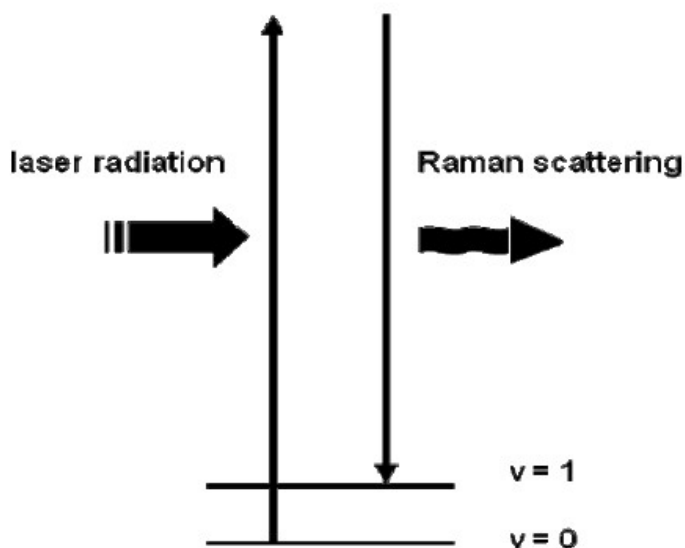


Рис. 2

а) Найдите отношение приведенных масс H_2 , N_2 и O_2

$$\mu(H_2) : \mu(N_2) : \mu(O_2) = 1 : \dots : \dots$$



- b) Длину волны λ (в нм) и частоту ν (в $\text{с}^{-1} = \text{Гц}$) часто используют для характеристики излучения. В спектроскопии также часто используют волновое число (в см^{-1}), которое равно числу волн, укладываемых в 1 см. Вычислите частоту и волновое число зеленого света с длиной волны 500 нм.
- c) Разность энергий между уровнями H_2 с $\nu = 0$ и $\nu = 1$ равна 4160 см^{-1} . Найдите длину волны рассеянного света при облучении H_2 светом лазера с длиной волны 500 нм.
- d) Полагая, что силовая постоянная для O_2 в два раза больше, чем для H_2 , оцените разность энергий между уровнями с $\nu = 0$ и $\nu = 1$ для O_2 . Найдите длину волны рассеянного света при облучении O_2 светом лазера с длиной волны 500 нм.

Задача 6.

Межъядерное расстояние в гетероядерной двухатомной молекуле

Структура простых молекул была определена спектроскопическими методами, в которых исследуют взаимодействие излучения с молекулами при различных длинах волн. Вращательный спектр молекул наблюдается в дальней инфракрасной или микроволновой областях. Поскольку частоты в микроволновой области можно измерить очень точно, межъядерное расстояние в двухатомной молекуле с постоянным дипольным моментом можно определить с высокой точностью. Спектр молекулы H^{35}Cl показан на рис. 1. Расстояние между линиями во вращательном спектре равно $\nu = 6.26 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

В соответствии с простой моделью вращающейся двухатомной молекулы вращательная энергия E_J является дискретной. Она равна $E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu R_e^2} J(J+1)$, $J = 0, 1, 2, \dots$. В этом выражении μ и R_e – соответственно приведенная масса и межъядерное расстояние. Вращательная энергия зависит от квантового числа J . Переходы из вращательного состояния J'' во вращательное состояние J' под действием микроволнового излучения являются разрешенными, если $J' - J'' = \pm 1$

- a) Вычислите межъядерное расстояние R_e для H^{35}Cl .

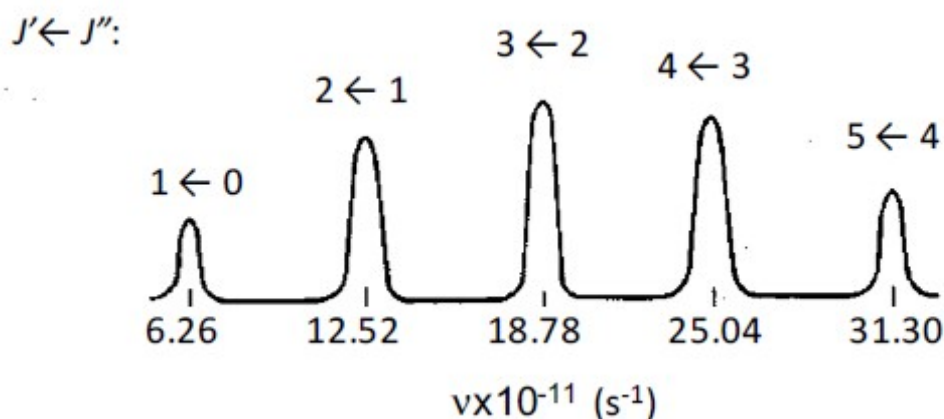


Рис. 1

Замечание. Приведенная масса μ – эффективная масса, которая появляется в задаче о двух телах. Для двух тел, одно из которых имеет массу m_1 , а второе – m_2 , она задается соотношением

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Задача 7.

Атомные и молекулярные орбитали

а) Известно, что молекулярные орбитали H_2^+ можно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Молекулярные орбитали равны:

$$\phi_a \propto 1s_A - 1s_B$$

$$\phi_b \propto 1s_A + 1s_B$$

где $1s_A$ – орбиталь основного состояния атома водорода, центрированная на ядре A , а $1s_B$ – атомная орбиталь, центрированная на ядре B . На рис. 1 показана зависимость энергии молекулярных орбиталей от расстояния между ядрами в H_2^+ . (Обратите внимание на то, что потенциальная энергия взаимодействия электрона и протона принята равной нулю, когда электрон и протон изолированы друг от друга). Укажите, какая из кривых соответствует ϕ_a .

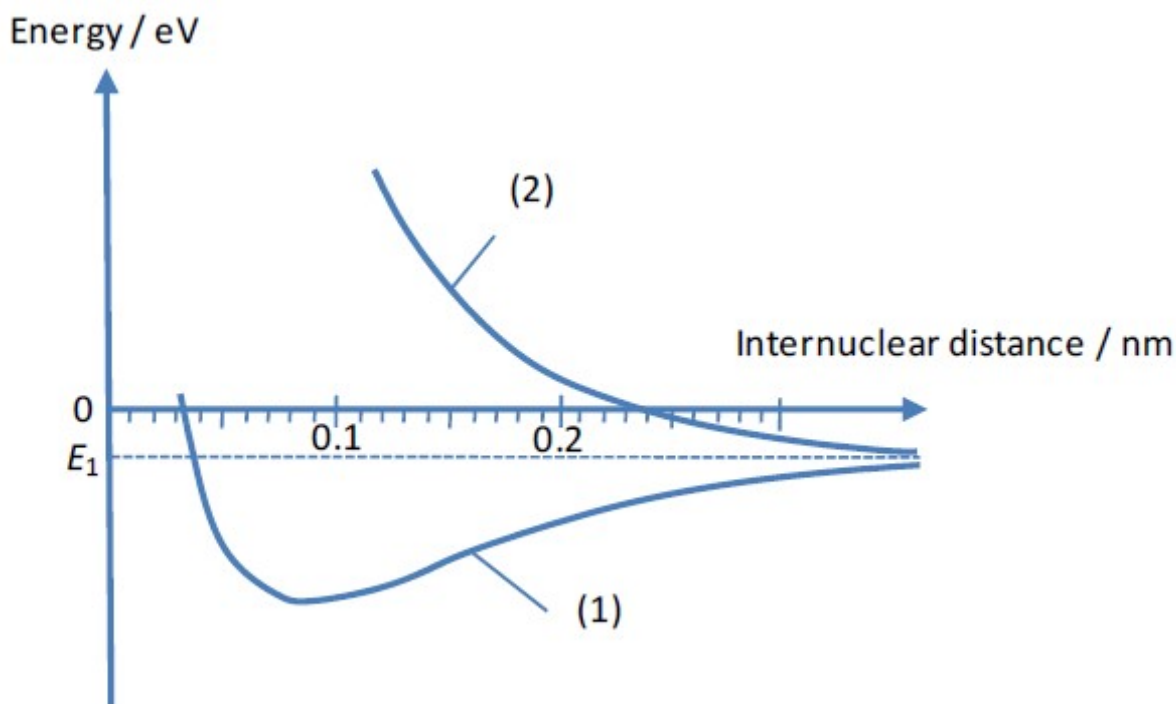


Рис. 1

b) Запишите межъядерное расстояние в устойчивом H_2^+ .

с) Две кривых на рис. 1 сходятся к E_1 при увеличении межъядерного расстояния до бесконечности. Запишите, какому физическому параметру атома водорода равно значение энергии $|E_1|$.

Задача 8. Электронная структура полиена

Неразветвленный полиен ($\dots\text{-CH=CH-CH=CH-CH=CH}\dots$) – химический фрагмент, присутствующий в молекулах, поглощающих видимый свет. Рассмотрим свойства π -электронов в неразветвленном полиене.

В начале для простоты рассмотрим π -электроны 1,3-бутадиена, который содержит четыре атома углерода, в приближении Хюккеля. Обозначим нормаль к плоскости углеродного скелета как ось z , а атомные орбитали углерода ($2p_z$ -орбитали) как ϕ_i ($i = 1, 2, 3, 4$). Молекулярную орбиталь ψ_k выразим как линейную комбинацию этих атомных орбиталей по

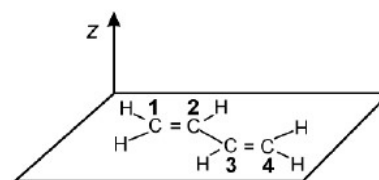


Рис. 1. Химическая структура 1,3-бутадиена. Все атомы углерода пронумерованы

уравнению:

$$\psi_k = \sum_i c_i \phi_i \quad (1)$$

Кулоновский интеграл обозначают буквой α , а обменный интеграл между соседними атомами – буквой β , где α - энергия $2p_z$ -орбитали изолированного атома углерода, а β можно найти по перекрыванию соседних $2p_z$ -орбиталей. Собственное значение энергии ε_k , соответствующее k -й молекулярной орбитали, находят вариационным методом. Полученные результаты представлены следующими уравнениями:

$$\varepsilon_1 = \alpha - 1.62\beta \quad \psi_1 = 0.37\phi_1 - 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 - 0.37\phi_4 \quad (2)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - 0.62\beta \quad \psi_2 = 0.60\phi_1 - 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 + 0.60\phi_4 \quad (3)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha + 0.62\beta \quad \psi_3 = 0.60\phi_1 + 0.37\phi_2 - 0.37\phi_3 - 0.60\phi_4 \quad (4)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha + 1.62\beta \quad \psi_4 = 0.37\phi_1 + 0.60\phi_2 + 0.60\phi_3 + 0.37\phi_4 \quad (5)$$

a) Нарисуйте уровни энергии этих молекулярных орбиталей и укажите π -электроны в основном состоянии. Стрелками укажите направление спина.

b) С использованием α и β выразите энергию фотона, необходимого для перевода 1,3-бутадиена из основного в первое возбужденное состояние.

c) Нарисуйте высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО или НОМО) и низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО или LUMO) 1,3-бутадиена с использованием в качестве примера этилена, показанного на рис. 2, т.е., нарисуйте четыре $2p_z$ -орбитали, перпендикулярные горизонтальной линии и укажите знак каждой орбитали цветом. Затем укажите узловые точки с помощью кружков. Вам нет необходимости учитывать различный вклад $2p_z$ -орбиталей в молекулярные орбитали.

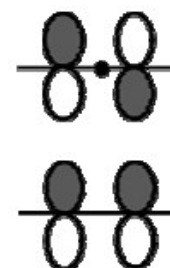


Рис. 2. Молекулярные π -орбитали этилена. Кружок обозначает узловую точку

Далее рассмотрим свойства π -электронов в системе, где число атомов углерода очень велико, например, полиацетилене. Рассмотрим одномерную цепочку из некоторого числа (N) $2p_z$ -орбиталей, которые расположены перпендикулярно цепочке на расстоянии a . Если применить граничные периодические условия к цепочке длиной Na , то энергетические состояния π -электронов можно описать следующими уравне-

ниями:

$$E_k = \alpha + 2\beta \cos ka \quad k = \frac{2\pi p}{Na}, p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \left(-\frac{\pi}{a} \leq k < \frac{\pi}{a} \right) \quad (6)$$

d) Вычислите разность энергий между максимальным и минимальным уровнями энергии π -электронов.

e) Поскольку расстояние между уровнями энергии в одномерной цепочке очень мало, уровни энергии образуют континуум (непрерывные электронные состояния). Поэтому тепловое возбуждение с ВЗМО на НСМО легко происходит при комнатной температуре. Несмотря на то, что такие термически возбужденные электроны могут перемещаться по цепи и вносить вклад в электрическую проводимость, чистый полиацетилен является плохим проводником. Это происходит из-за того, что атомы углерода в полиацетилене не располагаются с периодом a ; на самом деле, эти атомы располагаются с периодом $2a$ вследствие чередования одинарных и двойных связей. ВЗМО и НСМО одномерной цепи с периодами a и $2a$ выглядят, как показано на рис. 3a и 3b. Как изменятся уровни энергии ВЗМО и НСМО при изменении периода от a до $2a$? Выберите правильный ответ:

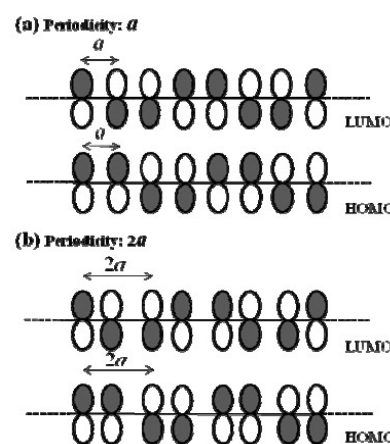


Рис. 3. ВЗМО и НСМО одномерной цепочки с периодом a (сверху) и $2a$ (снизу)

- (a) Устойчивость ВЗМО уменьшится, а НСМО - увеличится.
- (b) Устойчивость ВЗМО увеличится, а НСМО - уменьшится.
- (c) Устойчивость ВЗМО и НСМО увеличится.
- (d) Устойчивость ВЗМО и НСМО уменьшится.

f) В одномерной цепочке с периодом $2a$ существует промежуток между непрерывными состояниями. Это приводит к образованию заполненной валентной зоны и незаполненной зоны проводимости, как показано на рис. 4. Поскольку валентная зона заполнена электронами и в ней нет незаполненных состояний, которые бы обеспечивали проводимость, полиацетилен является изолятором. При добавлении некоторого вещества к полиацетилену валентные электроны становятся подвижными. Это вещество получают окислением водного раствора галогенида щелочного металла. Число электронов внутренних оболочек в атомах этой соли равно числу электронов в аргоне. Запишите химическую формулу этого вещества.

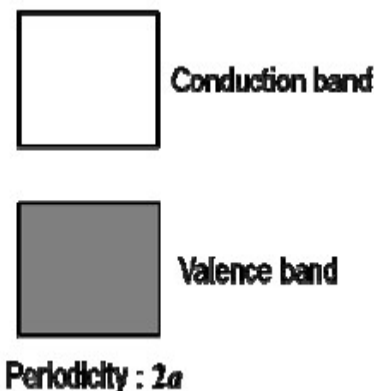


Рис. 4. Непрерывные электронные состояния одномерной цепочки с периодом $2a$. Conduction band – зона проводимости, Valence band – валентная зона

Задача 9. Электронная структура вещества в конденсированном состоянии

Электронная структура вещества в конденсированном состоянии обычно отличается от структуры изолированного атома. В качестве примера на рис. 1 показаны уровни энергии одномерной цепочки атомов Na. На рисунке показано изменение уровней энергии, образованных из $3s$ -орбиталей Na. Расстояние между уровнями энергии уменьшается по мере увеличения числа атомов Na (N). При очень больших N расстояние между уровнями становится пренебрежимо мало по сравнению с энергией теплового движения и набор уровней, полученных из $3s$ -орбиталей, можно рассматривать как «зону» уровней энергии (последняя схема на рис. 1). $3s$ -электроны Na, занимающие зону уровней энергии, делокализуются вдоль цепи, что приводит к возникновению металлических свойств. Следовательно, $3s$ -электроны можно рассматривать как свободные частицы, находящиеся внутри одномерного ящика.

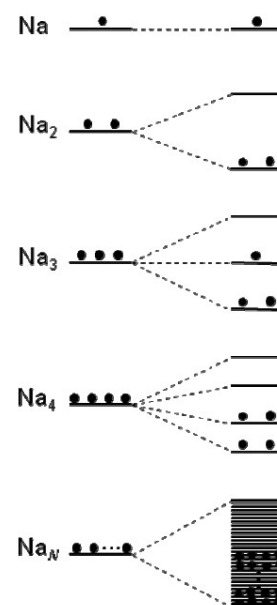


Рис. 1



а) Собственные значения энергии свободных частиц, находящихся в одномерном

ящике, можно найти по уравнению $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$, $n = 1, 2, 3, \dots$, где n – квантовое число,

h – постоянная Планка, m – масса электрона, а L – длина одномерной цепочки атомов Na . Полагая, что длина цепочки равна $L = a_0(N - 1)$, где N – число атомов Na , а a_0 – межатомное расстояние между ближайшими соседями, вычислите энергию высшего занятого уровня.

б) Предположим, что 1.00 мг Na образует одномерную цепочку с $a_0 = 0.360$ нм. Вычислите разность энергий между низшим и высшим занятым уровнями.

в) Допустим, что энергия теплового движения равна 25 мэВ при комнатной температуре. Каким количеством атомов Na должна быть образована цепочка, чтобы разность энергий между низшим свободным и высшим занятым уровнями была меньше энергии теплового движения (25 мэВ)? Вычислите наименьшее необходимое число атомов Na , полагая, что это число четное.

Задача 10.

Углекислый газ I

Реакции окисления и сгорания органических соединений являются экзотермическими. Энергия сгорания ископаемых топлив, таких как нефть, уголь и природный газ, используется как основной источник энергии.

а) Рассчитайте величину ΔH° полного сгорания 1 моль метана при 298 К на воздухе, используя приведенные ниже стандартные энтальпии образования метана, углекислого газа и воды:

метан	-74.82 кДж моль $^{-1}$
углекислый газ	-393.5 кДж моль $^{-1}$
вода	-285.8 кДж моль $^{-1}$

б) В лабораторных условиях углекислый газ можно получить действием соляной кислоты на карбонат кальция. Рассчитайте объем V углекислого газа (в см 3 , измеренный при 298 К и 1013 гПа), который выделится при действии 50,0 мл 1,00 М соляной кислоты на 10,0 г карбоната кальция. Считайте, что реакция проте-



кает до конца, а образующийся углекислый газ ведет себя как идеальный газ.

Задача 11.

Углекислый газ II

Твердый углекислый газ называют "сухим льдом". "Сухой лед" представляет собой молекулярное твердое вещество, имеющее гранецентрированную кубическую решетку, в узлах которой находятся молекулы оксида углерода(IV).

a) Рассчитайте плотность "сухого льда" ρ , если длина ребра элементарной кубической ячейки составляет 0.56 нм.

b) Рассчитайте число молекул N оксида углерода(IV) в кубике "сухого льда" размером 20 см \times 10 см \times 5.0 см.

Задача 12.

Синтез диоксида титана

Одним из важных минералов для промышленного получения диоксида титана является ильменит (FeTiO_3). Модельный процесс получения диоксида титана (сульфатный метод) состоит из следующих стадий (A)-(D).

- (A) путем растворения ильменита в концентрированной серной кислоте при нагревании получают раствор, содержащий сульфат железа(II) и сульфат титанила (TiOSO_4).
- (B) гептагидрат сульфата железа(II) осаждают из раствора путем регулирования его концентрации в растворе и охлаждения.
- (C) после отделения осадка гептагидрата сульфата железа(II) осаждают гидроксид титана ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) путем нагревания раствора и проведения реакции гидролиза.
- (D) диоксид титана получают прокаливанием гидроксида титана.

Полученный сульфат железа(II) используется для получения ферритов. Избыток серной кислоты нейтрализуют известняком (карбонатом кальция). При этом в качестве побочного продукта образуется гипс (дигидрат сульфата кальция).

a) Природная ильменитовая руда содержит ряд примесей. Допустим, что массовая доля ильменита в руде, используемой для получения диоксида титана, составляет 35.0 %, а примеси не содержат титана. Рассчитайте массу ильменита m , который содержится в 1000 кг руды.



b) Напишите химическое уравнение суммарного процесса, протекающего на стадиях (A) и (B).

c) Напишите химическое уравнение суммарного процесса, протекающего на стадиях (A)-(D).

d) В лабораторном эксперименте 25.0 мл концентрированной серной кислоты (18.0 моль л^{-1}) использовали для получения диоксида титана из 10.0 г чистого ильменита. Рассчитайте минимальную массу карбоната кальция, m , необходимого для нейтрализации избытка серной кислоты после полного завершения всех процессов (A)-(D).

Задача 13:

Цикл Борна-Габера

При образовании 1 моля ионных пар из газообразных ионов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга, выделяется некоторая энергия. Энергия, выделяющаяся при 0 К и нормальном атмосферном давлении в таком процессе, называется энергией кристаллической решетки. Энергия кристаллической решетки ионного кристалла также может быть получена из его энтальпии образования с помощью закона Гесса.

a) Изобразите схематически цикл Борна-Габера для хлорида калия (KCl) и рассчитайте энергию решетки на основании следующих термодинамических данных

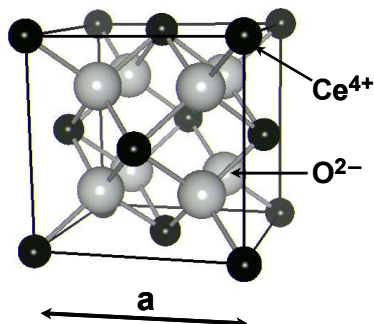
Энтальпия образования KCl(тв)	– 437 кДж моль ⁻¹
Энтальпия испарения K(тв)	89 кДж моль ⁻¹
Энергия ионизации K(г)	419 кДж моль ⁻¹
Энтальпия диссоциации Cl ₂ (г)	242 кДж моль ⁻¹
Сродство к электрону атома Cl(г)	– 349 кДж моль ⁻¹

Задача 14.

Структура твердых тел

Элементарная ячейка кристаллической структуры CaF₂ показана на рисунке ниже. Добавление небольшого количества Y₂O₃ к CeO₂, имеющему решетку CaF₂, и нагревание приводит образованию твердого раствора Ce_{1-x}Y_xO_{2-y}, в катионных узлах которого равномерно распределены ионы Ce⁴⁺ и Y³⁺, а в анионных узлах образуются

кислородные вакансии. Предполагается, что степень окисления ионов церия постоянна и равна +4.



- a) Какое число катионов и анионов приходится на одну элементарную ячейку структурного типа CaF_2 ?
- b) Чему равно отношение (в %) числа кислородных вакансий к числу анионных узлов в твердом продукте, синтезированном из смеси CeO_2 и Y_2O_3 , взятых в мольном соотношении 0.8 : 0.1?
- c) Рассчитайте число кислородных вакансий, содержащихся в 1.00 см^3 твердого раствора, синтез которого упомянут выше. Примите объем a^3 элементарной ячейки равным $1.36 \times 10^{-22} \text{ см}^3$.

Задача 15. Оксид-ионные проводники

Кристаллические оксиды со структурой CaF_2 , содержащие высокие концентрации кислородных вакансий, обладают ионной проводимостью при высокой температуре, обусловленной анионами кислорода. Такие оксиды принято называть твердыми электролитами. Ячейки, использующие твердый электролит с пористыми Pt-электродами с обеих сторон, могут быть использованы в качестве кислородных сенсоров, кислородных насосов, топливных элементов и др.

В кислородном насосе молекулы кислорода восстанавливаются до анионов кислорода на катоде, а образовавшиеся анионы движутся к аноду и окисляются там до молекулярного кислорода за счет приложенного напряжения от источника тока. Если парциальное давление кислорода на двух электродах, которые не замкнуты коротко, отличается, между ними возникает электродвижущая сила. Это явление используется в кислородных сенсорах для определения кислорода.



- a) Приведите уравнения реакций на аноде и катоде кислородного насоса.
- b) Электрический ток силой 1.93 А пропущен в течение 500 с через кислородный насос для перемещения ионов кислорода от катода к аноду. Рассчитайте объем кислорода (в мл), выделившегося на аноде при 800 °С и 1.01×10^5 Па. Дайте ответ с точностью до двух значащих цифр.
- c) Рассчитайте э.д.с. (в В) кислородного сенсора, если отношение парциальных давлений кислорода P_1 и P_2 на электродах поддерживается на уровне $P_1/P_2 = 100$ при 800 °С. Электронной проводимостью твердого электролита можно пренебречь.

Задача 16. Переплавка и очистка серебра

В 16-17 веках на серебряном руднике Ивами-Гинзан добывали большое количество серебра. Руда содержала самородное серебро и аргентит (сульфид серебра). Для выплавки чистого серебра из руды проводили ее сплавление с галенитом (сульфидом свинца). По этому методу серебряная руда смешивали с сульфидом свинца и затем смесь плавил в тигле. При плавлении образуется сплав серебра со свинцом, который опускается на дно тигля вследствие высокой плотности сплава. Полученный сплав помещают на неглазиррованную пористую керамическую пластинку и нагревают в токе воздуха. Сплав плавится и разбивается на капли на поверхности пластины. Свинец, содержащийся в сплаве, реагирует с кислородом воздуха и удаляется из сплава. Одновременно с этим удаляются и иные примеси. В результате получается металлическое серебро.

- a) Запишите уравнения двух стадий превращения сульфида свинца в свинец. Сульфид свинца нагревают в токе воздуха на первой стадии, а затем нагревают без доступа кислорода на второй стадии. Приведите два возможных варианта этого процесса с различными промежуточными продуктами.
- b) При проведении такой же операции в присутствии сульфида серебра образуется сплав серебра со свинцом. Запишите уравнения химических реакций между сульфидом серебра и промежуточными продуктами из предыдущего вопроса. В общем случае состав сплава может изменяться непрерывно. Дайте ответ на данный вопрос в предположении, что образуется сплав, состав которого можно выразить



формулой $AgPb_2$.

с) Запишите уравнение химической реакции, в которой участвует свинец из сплава, при нагревания сплава в токе воздуха при 800 °С.

д) Укажите причину, которая наилучшим образом объясняет, почему соединение свинца из вопроса с) может быть удалено из сплава. Выберите один из ответов:

- A: Соединение свинца химически реагирует с керамической пластиной и за счет этого удаляется из сплава;
- B: Соединение свинца смачивает керамическую пластину и проникает в ее поры за счет капиллярного эффекта;
- C: Соединение свинца испаряется и за счет этого удаляется из сплава;
- D: Соединение свинца, благодаря более низкой плотности, отделяется от серебра;
- E: Соединение свинца, благодаря более высокой плотности, отделяется от серебра.

е) Что произойдет, если в составе руды будет присутствовать золото? Выберите один из приведенных ответов:

- A: Серебро окисляется при осаждении золота;
- B: Золото осаждается в нижней части сплава и за счет этого может быть отделено от серебра;
- C: Золото находится на поверхности сплава и за счет этого может быть отделено от серебра;
- D: Золото выделяется в середине сплава и за счет этого может быть отделено от серебра;
- E: Золото равномерно распределено в составе сплава и поэтому не может быть отделено от серебра.

Задача 17.

Комплексы кобальта(II)

Хлорид кобальта используется в качестве индикатора активности силикагеля. В безводном состоянии он имеет голубую окраску, а при поглощении воды она переходит в розовую. Чистый хлорид кобальта(II) имеет голубую окраску, а его гексагидрат – красную. Водный раствор любого из этих двух веществ имеет красную окраску. А



спиртовой раствор безводного хлорида кобальта(II) имеет голубую окраску. Окраска раствора изменяется на красную при добавлении воды.

a) Укажите координационное число и опишите строение внутренней сферы комплекса, образующегося в спиртовом (этанольном) растворе безводного хлорида кобальта(II).

b) Голубая окраска сохраняется при добавлении к этанольному раствору двойного по отношению к безводному хлориду кобальта(II) количества воды. Запишите формулу основного комплекса кобальта в таком растворе.

c) Запишите уравнение химической реакции, которая протекает при добавлении большого избытка воды к этанольному раствору безводного хлорида кобальта.

d) Укажите координационное число и опишите строение внутренней сферы комплекса кобальта(II) в водном растворе.

e) Если к спиртовому раствору добавить определенное количество воды, то раствор приобретает фиолетовую окраску. Объясните, какое изменение окраски произойдет при добавлении небольшого количества концентрированной соляной кислоты к фиолетовому раствору.

f) Объясните изменение окраски при охлаждении фиолетового раствора.

g) Запишите формулу комплекса гексагидрата хлорида кобальта(II).

Задача 18.

Окислительно-восстановительное титрование

Содержание хрома в нержавеющей стали (сплав железа и хрома) было определено с помощью следующей методики. Ответьте на вопросы а) - f). Примите относительную атомную массу хрома равной 52.00.

- i) растворили 0.1000 г нержавеющей стали в 20 мл концентрированной (1,8 моль/л) серной кислоты при нагревании.
- ii) добавили 4 мл концентрированной азотной кислоты и нагрели в течение 10 минут до перехода окраски раствора из голубого в зеленую.
- iii) добавили одновременно 10 мл 0.5 %-го водного раствора нитрата серебра и 6 г персульфата аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Полученную смесь прокипятили 20 мин до



полного разложения персульфата аммония. При этом образовался оранжевый раствор.

- iv) добавили 10 мл 5 %-ного водного раствора NaCl.
- v) добавили 20 мл 1.00×10^{-1} моль л^{-1} водного раствора сульфата железа(II)-аммония ($\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) с помощью мерной пипетки.
- vi) оттитровали 2.00×10^{-2} моль л^{-1} водным раствором перманганата калия (KMnO_4). Конечную точку титрования определяли по появлению слабо-розовой окраски титруемого раствора.

- a) Приведите уравнение химической реакции, протекающей на стадии ii).
- b) Ионы трехвалентного хрома присутствуют в растворе после стадии ii). В какой форме хром присутствует в растворе после процесса iii)?
- c) Приведите уравнение реакции, протекающей на стадии iv). Укажите также цель этой стадии.
- d) Приведите уравнение реакции между ионами тяжелых металлов на стадии v). Какую окраску приобретает раствор на этой стадии?
- e) Приведите уравнение реакции, протекающей на стадии vi).
- f) На титрование на стадии vi) было затрачено 12.00 мл титранта. Установите массовую долю хрома в исследованном образце нержавеющей стали.

Задача 19.

Производство и кристаллическая структура железа

Железо получают из железной руды путем восстановления углеродом. Известны два основных процесса получения железа: доменный и конверторный. Для получения чугуна (сплав Fe-C) в доменную печь загружают через верх железную руду, вспомогательные вещества (CaO) и кокс, и снизу продувают подогретый воздух. Расплавленную сталь получают в аппарате, называемом конвертором, путем окисления чугуна для удаления примесей, а также углерода. Ответьте на вопросы а) - е), с учетом того, что массовая доля углерода в чугуне составляет 4.50 %, кокс содержит 90.0 % углерода, 7 % SiO_2 , 3 % Al_2O_3 по массе. Универсальная газовая постоянная равна $8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$, относительные атомные массы C, O, Ca и Fe соответственно равны 12.0, 16.0, 40.1 и 55.8. Плотность железа при комнатной температуре равна 7.90 г см^{-3} .



- a) Основным компонентом железной руды является Fe_2O_3 , и он восстанавливается до Fe и CO_2 с помощью (i) газообразного CO , образующегося в реакции кокса с подогретым воздухом или (ii) углеродом кокса. Приведите уравнения реакций получения CO этими двумя методами.
- b) Кроме 90 массовых % Fe_2O_3 железная руда также содержит пустую породу (примеси), включающую 7 % SiO_2 и 3 % Al_2O_3 по массе. Примеси как в руде, так и в коксе, реагируют с добавляемыми вспомогательными веществами (CaO) с образованием легкоплавких продуктов, которые удаляются в виде шлака. Какая масса (в кг) шлака образуется при получении чугуна массой 1 кг? Считайте, что масса добавленных вспомогательных веществ (CaO) равна массе SiO_2 .
- c) В конверторном процессе избыток углерода удаляется путем пропускания газообразного O_2 в расплавленный чугун. Приняв, что молярные количества CO и CO_2 равны, рассчитайте объем (в литрах при $27^\circ C$ и 2.026×10^5 Па) газообразного O_2 , необходимого для полного удаления углерода из 1.00 кг чугуна.
- d) Рассчитайте массу CO_2 , образующегося при получении 1.00 кг железа из руды в доменном и конверторном процессах, если протекает только процесс (i) из вопроса а). Считайте, что газообразный CO (в количестве, равном количеству CO_2), образующийся в конверторе, окисляется перед удалением до CO_2 . При расчетах учтите выделение CO_2 при прокаливании $CaCO_3$ в процессе получения необходимого CaO .
- e) В твердом состоянии железо имеет кубическую объемноцентрированную элементарную ячейку (ОЦК). Рассчитайте радиус атома железа при комнатной температуре.

Задача 20.

Энергия Гиббса реакции окисления

Ответьте на следующие вопросы относительно энергии Гиббса реакций окисления.

- a) Заполните пустые места в приведенных ниже предложениях необходимыми терминами или химическими формулами.

При окислении металла “М” одним молем газообразного кислорода с образованием оксида состава M_mO_n (m, n – целые числа), реакция может быть записана в виде (i). Изменение стандартной энергии Гиббса реакции ΔG° можно выразить как (ii) через изменение стандартной (iii) реакции ΔH° и изменение стандартной (iv) ΔS° этой реакции при абсолютной температуре T . С другой стороны, если чистый металл M и чистый оксид M_mO_n находятся в равновесии при абсолютной температуре T , то парциальное давление кислорода p_{O_2} может быть вычислено из (v) с использованием ΔG° и универсальной газовой постоянной R . Диаграмма, на которой величина ΔG° для различных реакций окисления изображена как функция температуры, называется диаграммой Эллингема (рис. 1). Как можно видеть из рисунка, большинство зависимостей представляют собой прямые линии, а металлы в нижней части диаграммы стремятся быть (vi) по сравнению с металлами из верхней части.

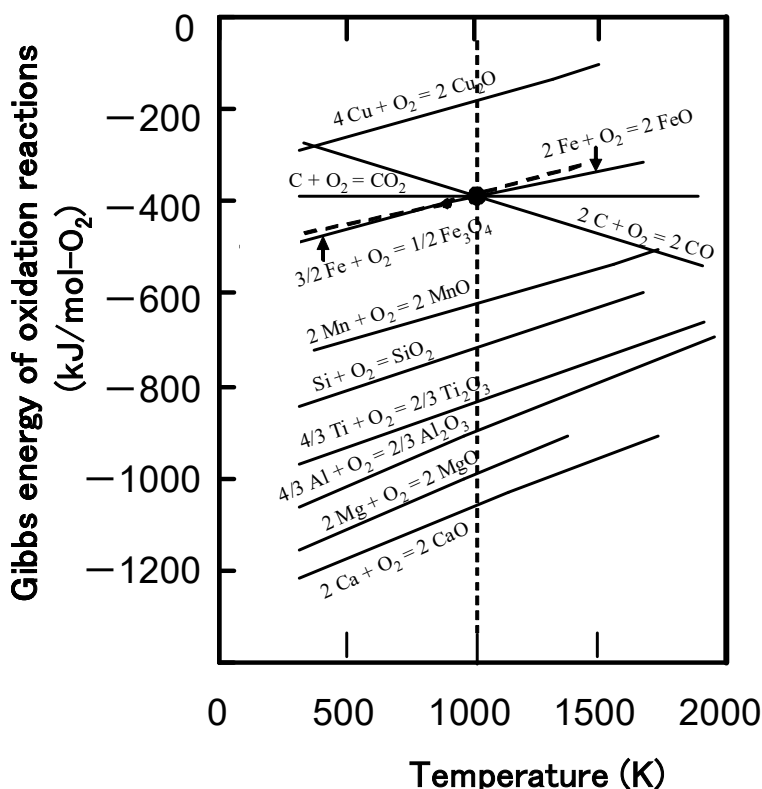


Рис 1. Зависимость энергии Гиббса реакции окисления от температуры (диаграмма Эллингема)

b) Если реагенты и продукты находятся в конденсированном состоянии (жидком или твердом) на рис. 1, угол наклона каждой линии почти одинаков. Линия гори-



зонтальна для реакции образования газообразного CO_2 , а в случае образования газообразного CO угол наклона изменяет знак на противоположный при неизменном абсолютном значении величины. Объясните причину этого.

с) Запишите уравнение химической реакции восстановления Cu_2O с помощью Al .

д) Рассчитайте теплоту реакции для вопроса с) в расчете на 1 моль Al .

е) Укажите на рисунке 1 точки, через которые проходят любые линии, соответствующие постоянному парциальному давлению кислорода p_{O_2} и постоянному значению отношения парциальных давлений $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ газообразных CO и CO_2 .

ф) Рассчитайте долю в % CO , который вступает в реакцию восстановления твердого FeO до Fe газообразным CO при 1000 К в равновесном процессе.

Задача 21.

Количественный анализ состава вулканического газа

Ответьте на вопросы а) – с) относительно определения состава газа, выделяющегося при вулканической деятельности.

Перед отбором пробы вулканического газа в шприц поместили 20 мл 5 М раствора NaOH и удалили весь воздух. При отборе газов титановая трубка помещалась в жерло вулкана, причем газы нагревали трубку до такой температуры, при которой их конденсация невозможна. Используя резиновый шланг в качестве переходника, газы переводились из титановой трубки в шприц при медленном оттягивании поршня последнего. Для охлаждения при пробоотборе шприц был обернут мокрым полотенцем. После завершения отбора газа дождались установления равновесия системы (шприц) со средой (0 °С, 1013 гПа). Объемы газа и жидкости в этих условиях составили 50,0 мл и 38,0 мл соответственно.

Взяли аликвоту раствора из шприца объемом 10 мл (из имевшихся 38,0 мл), и всю содержащуюся в ней серу окислили до сульфат-ионов. После подкисления полученного раствора разбавленной HCl до слабокислой среды к нему прибавили 20 мл 10 %-ного раствора BaCl_2 , что привело к осаждению белого осадка, масса которого после отделения и высушивания составила 0,30 г.

Считайте, что при нормальных условиях (0 °С и 1013 гПа) молярный объем газа составляет 22,4 л.



- a) Рассчитайте объемное содержание (в %) водяных паров во взятом для анализа вулканическом газе, приняв, что объем раствора NaOH не изменяется при поглощении других (помимо водяных паров) газов. Плотность раствора NaOH считайте постоянной (и равной 1,0 г/мл) в течение всего эксперимента.
- b) Рассчитайте количество (в молях) серы, содержавшейся в вулканическом газе, собранном в шприц, а также суммарный объем (в мл) H_2S и SO_2 в нем, измеренный при нормальных условиях. Ответ дайте с точностью до двух значащих цифр.
- c) Для оценки молярного соотношения H_2S и SO_2 в газе используют различия в их реакционной способности. Вулканический газ медленно пропускают через сосуд, содержащий 30 мл 0,03 М раствора KIO_3 -KI и 3 мл 4 М HCl. Приведите уравнения химических реакций, протекающих при пропускании газообразных H_2S и SO_2 через раствор.

Задача 22.

Колебательные и вращательные спектры вулканического газа

Химический состав вулканического газа был недавно определен с помощью дистанционных методов спектроскопии. Приведенный ниже рисунок представляет собой спектр поглощения в инфракрасной области (колебательно-вращательный спектр) вулканического газа. "X" и "Y" на рисунке соответствует двум галогеноводородам. Известно, что Y растворяет силикатные материалы.

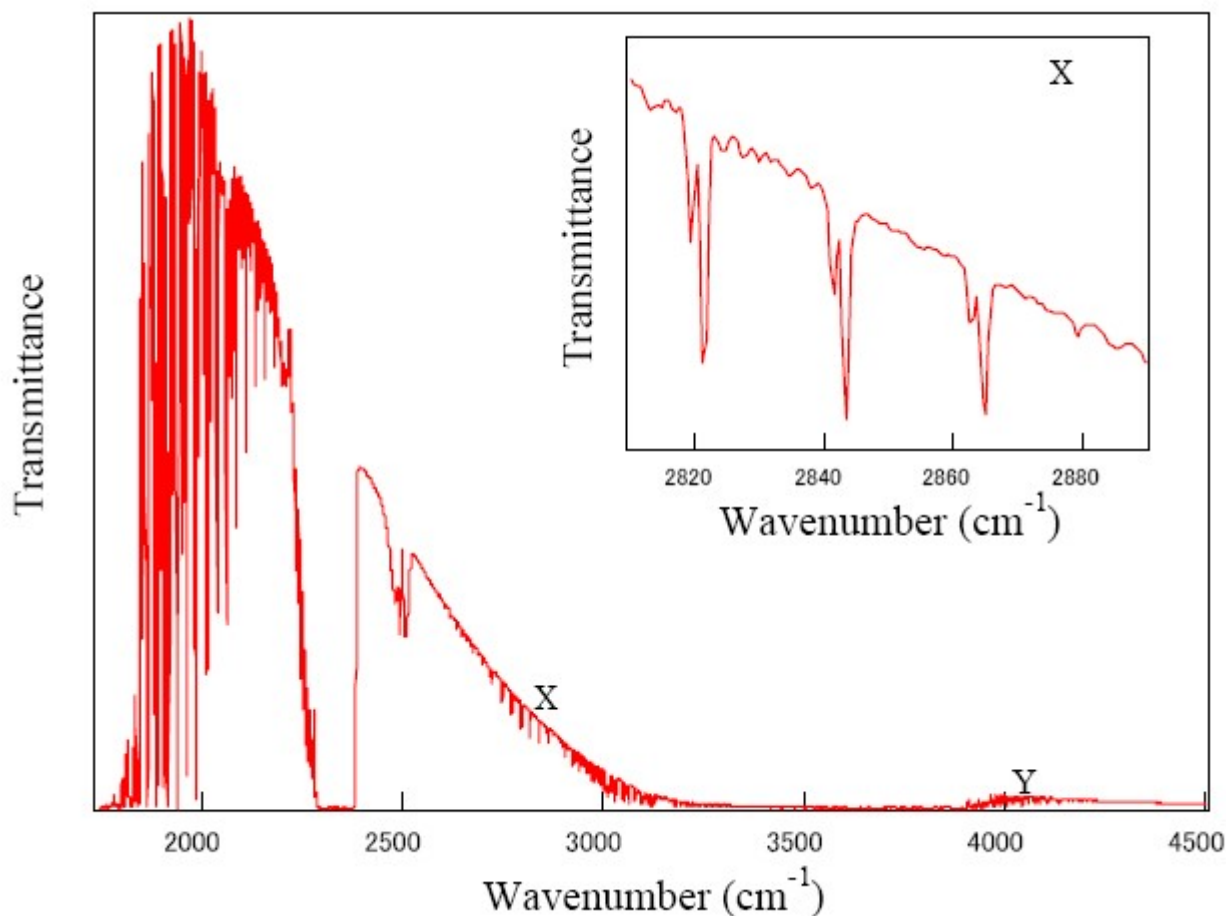


Рисунок. ИК-спектр поглощения вулканического газа, полученный дистанционно с помощью снабженного телескопом ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием. X и Y – галогеноводороды.

- a) Установите химические формулы веществ X и Y.
- b) Как показано на врезке в правом верхнем углу рисунка, полосы поглощения в спектре вещества X расщеплены. Причиной такого расщепления является изотопный состав галогена X с относительным содержанием нуклидов 3 : 1. Укажите эти два изотопа в порядке уменьшения их содержания в смеси.

Задача 23.

Введение в химию высокомолекулярных веществ

Введение в 1925 году немецким Нобелевским лауреатом Г.Штаудингером понятия о макромолекулах (часто называемых “полимерами”) проложило путь в чарующий мир новых органических материалов, используемых в настоящее время в качестве

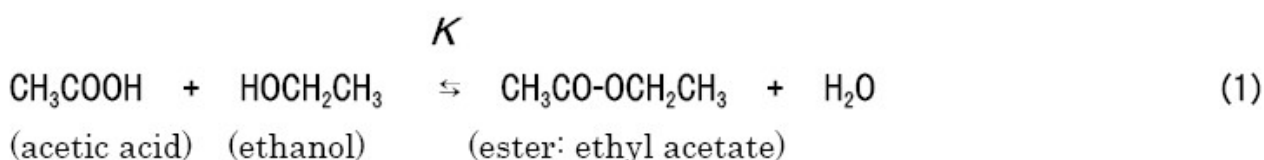


пластмасс, резин, волокон.

Согласно одной из классификаций, макромолекулы можно разделить на две группы: винильные и невинильные полимеры. В отличие от первых, которые обычно получают из соответствующих винильных мономеров (= α -олефины) цепной полимеризацией в присутствии инициаторов или катализаторов, вторые обычно получают ступенчатой полимеризацией бифункциональных мономеров (или их смесей), таких как $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ (с образованием полиамидов), HO-R-COOH (дают полиэфиры), $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{HOOC-R'-COOH}$ (полиамиды), $\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R'-COOH}$ (полиэфиры) и других. Как легко понять из двух последних примеров, стехиометрическое соотношение между бифункциональными мономерами является одним из важнейших факторов, для получения полимера с высокой молекулярной массой в процессах ступенчатой полимеризации.

Когда элементарная стадия ступенчатой полимеризации обратима (например, процесс этерификации), также необходимо сдвигать равновесие вправо. Рассмотрим взаимосвязь между положением равновесия и длиной цепи макромолекулы, получаемой из стехиометрической смеси бифункциональных мономеров.

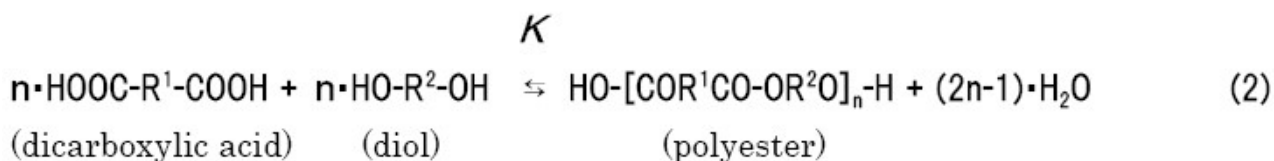
Уравнение (1) – типичный пример реакции этерификации, в которой константа равновесия относительно мала ($K = 4,20$ при $78\text{ }^\circ\text{C}$ – температуре кипения этанола).



а) В систему ввели по 1,00 моль реагентов. Рассчитайте массу (g) этилацетата в равновесной смеси реакции (1).

Заменим монофункциональные молекулы в процессе, описываемом уравнением (1), на дикарбоновую кислоту и диол, тогда соответствующая реакция поликонденсации приведет к образованию линейных молекул полиэфира.

И хотя поликонденсация включает множество равновесных стадий, этот процесс можно упрощенно представить реакцией (2), считая, что каждая стадия характеризуется одной и той же константой равновесия.



Длина цепи полимера определяет многие свойства материала. Так, длинные макромолекулы обеспечивают механическую прочность, достаточную для производства тканей и тонких пленок. Короткоцепочечные полимеры, в свою очередь, используются как клеящие составы, ПАВы. Для характеристики длины полимерной цепи лучше рассматривать степень полимеризации (далее обозначаемую X ^{*1)}), нежели молекулярную массу, которая зависит от строения фрагментов R^1 и R^2 . Например, в реакции (2), X равно 1 для дикарбоновой кислоты или диола и составляет $2n$ для полиэфира (учтите, что фрагмент в квадратных скобках уже является «димером» ^{*2)}). Поскольку реальный полимер – смесь молекул с длинными, умеренно длинными и короткими цепями, то X – усредненная характеристика ^{*1)}. Группы HO- и -H, вынесенные за квадратные скобки в уравнении реакции (2) называют концевыми, а повторяющийся фрагмент -COR¹CO-OR²O- (известный как элементарное звено), как упоминалось, состоит из двух мономерных звеньев. Поэтому, молекулярная масса мономерного звена M_u , для реакции (2) определяется из соотношения:

$$M_u = \frac{\text{молекулярная _ масса _ элементарного _ звена}}{2} \quad (3)$$

Если обозначить среднечисловую молекулярную массу полимера M ^{*3)}, то справедливо следующее соотношение:

$$X = \frac{M - \text{молекулярная _ масса _ концевых _ групп}}{M_u} \quad (4)$$

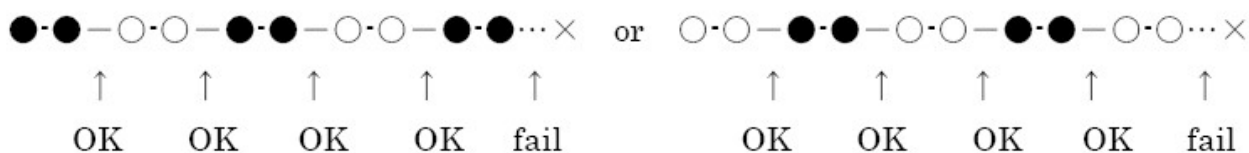
Как можно понять из расчета, проведенного в пункте а), если константа равновесия рассматриваемой реакции достаточно мала, то даже по достижении равновесного состояния в системе остаются ощутимые количества реагентов. Количество продукта можно определить путем анализа расходования функциональных групп в ходе реакции. Степень протекания реакции p определяется уравнением:



$$\text{степень протекания реакции} = p(\leq 1) = \frac{\text{количество _ оставшихся _ концевых _ групп}}{\text{начальное _ количество _ концевых _ групп}} \quad (5)$$

Например, если провести реакцию (1), исходя из 1,00 моль каждого из бифункциональных мономеров и достигнув значения $p = 0,80$ через какое-то время, то будет получено 0,80 моль сложного эфира.

В органическом синтезе $p \times 100$ равно выходу процесса (%), и, если удается достичь значения $p = 0,80$, это считается достаточно высоким выходом. Однако, $p = 0,80$ недостаточно хороший показатель для процессов ступенчатой полимеризации. Как показано ниже, $p = 0,80$ отвечает успешному протеканию 4 из 5 стадий конденсации. (●-● и ○-○ обозначают соответственно остатки дикарбоновой кислоты и диола.). X в данном случае достигает **5,0**.



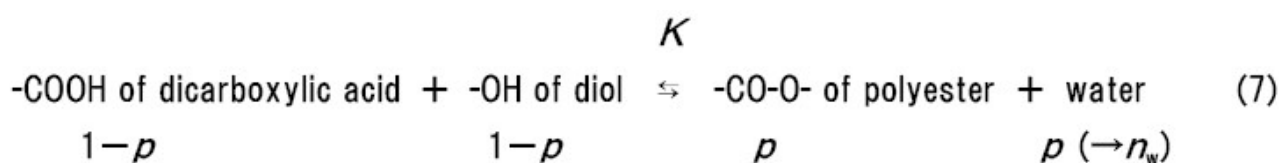
Следовательно, для получения полимера с большими значениями X следует достигать $p \rightarrow 1$. Американский ученый У.Карозерс вывел уравнение (6), связывающее X и p :

$$X = 1/(1-p) \quad [\text{Carothers eq.}] \quad (6)$$

Даже дилетант без особого труда сможет получить винильные полимеры, например, полистирол, со значениями $M \geq 10^6$ (что отвечает $X \geq 10^4$) в процессе цепной полимеризации α -олефиновых мономеров. В то же время даже лучшие коммерческие поликонденсационные полимеры, такие как найлон-6,6 или ПЭТФ [полиэтилентерефталат или поли-(оксиэтиленокситерефталат)], достигают значений M только порядка $(1\sim 8) \cdot 10^4$. Типичное значение M для образца ПЭТФ $4,000 \cdot 10^4$, что отвечает $X = 416,3$ ($M_n = 96,09$). Тогда значение p для поликонденсации терефталевой кислоты и 1,2-этандиола должно превышать 0,9976 [поскольку $416,3 \geq 1/(1-p)$ из уравнения (6)]. Нетрудно понять, что производство полимеров с высокими значениями M и X представляет собой непростую задачу.



Как следует из результатов пункта а), для достижения $p \rightarrow 1$ в реакциях поликонденсации с образованием полиэфиров следует проделать кропотливую работу, поскольку значение K невелико. Одним из способов достигнуть $p \rightarrow 1$ является удаление побочного продукта в процессе проведения реакции. Для простоты рассмотрения, преобразуем уравнение (2) в виду (7). Если взять ровно по 1 моль $-\text{COOH}$ (в составе дикарбоновой кислоты) и $-\text{OH}$ (в составе диола), то в равновесной системе будет присутствовать p моль сложноэфирных связей, а по $(1 - p)$ моль $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ групп останется непрореагировавшими. Для смещения равновесия реакции вправо количество воды следует уменьшить с p моль до ничтожно малой величины n_w моль.



b) Выразите K через величины p и n_w .

c) Пользуясь полученным в b) соотношением и уравнением Карозерса, выразите X

как функцию $\beta = \frac{K}{n_w}$. Упростите полученное выражение, учитывая, что

$$p \leq 1 \text{ и } \beta \gg 1.$$

d) Рассчитайте с точностью до трех значащих цифр верхний предел величины n_w при котором $X \geq 100$, приняв $[-\text{COOH}]_0 = [-\text{OH}]_0 = 1,00$ моль и $K = 4,00$.

Замечания:

*1) В литературе эта величина традиционно называется среднечисловой степенью полимеризации и обозначается X_n .

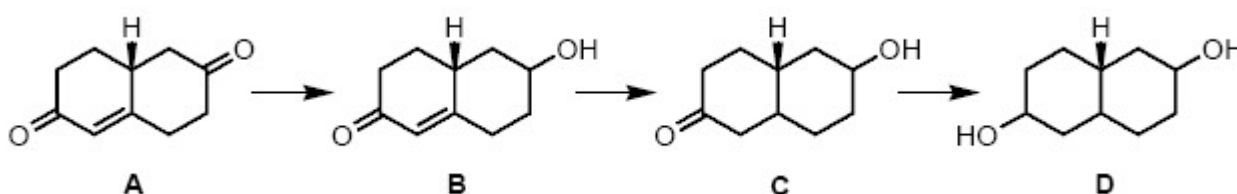
*2) Для полимеров, полученных из бифункциональных мономеров с двумя различными группами (таких, как $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ или HO-R-COOH), мономерное и элементарное звено совпадают ($\text{H-[HN-R-CO]}_n\text{-OH}$ или $\text{H-[O-R-CO]}_n\text{-OH}$), поэтому значение n равно значению X .

*3) В литературе эта величина традиционно называется среднечисловой молекулярной массой и обозначается M_n . По определению: $M_n = (\sum M_i \cdot N_i / \sum N_i)$, где M_i и N_i – молекулярная масса и число молекул с числом звеньев i соответственно.

Задача 24.

Восстановление карбонильных соединений

Восстановление одной из карбонильных групп соединения **A** дает вещество **B** в виде двух стереоизомеров **B1** и **B2**. После разделения этих изомеров провели восстановление углерод-углеродной связи в них с образованием соединения **C**, присутствующего в виде смеси пар стереоизомеров, происходящих из **B1** и **B2** соответственно. После разделения изомеров получены четыре вида продуктов, обозначаемых **C_{ij}** ($i, j = 1, 2$). Далее, восстановление оставшейся карбонильной группы в этих четырех продуктах приводит к образованию вещества **D**, представляющего собой смесь стереоизомеров (по два на каждое из исходных веществ). Разделение этих стереоизомеров дает восемь видов продуктов **D_{ijk}** ($i, j, k = 1, 2$).



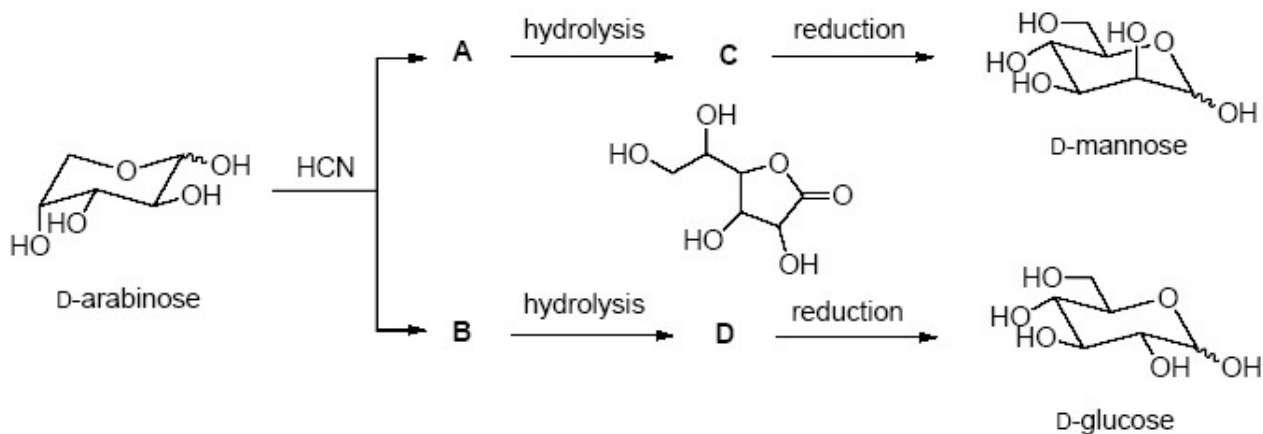
- a) Есть ли среди восьми видов продуктов, обозначенных **D_{ijk}** ($i, j, k = 1, 2$) одинаковые вещества? Если да, то приведите структуры всех таких соединений.
- b) Есть ли среди восьми видов продуктов, обозначенных **D_{ijk}** ($i, j, k = 1, 2$) оптически неактивные вещества? Если да, то приведите структуры всех таких соединений.
- c) Есть ли среди восьми видов продуктов, обозначенных **D_{ijk}** ($i, j, k = 1, 2$) вещества, представляющие собой пару энантиомеров? Если да, то приведите структуры всех таких соединений.

Задача 25.

Синтез Килиани-Фишера

D-Арабиноза существует преимущественно в циклической форме, находящейся в равновесии с незначительным количеством открытой формы. Обработка D-арабинозы синильной кислотой (HCN) дает смесь диастереомерных циангидринов **A** и **B**. Гидролиз этих циангидринов приводит к соответствующим изомерным карбоновым кислотам, которые при нагревании образуют пятичленные циклические лактоны **C** и **D** (их плоская структура дана на схеме). Лактоны **C** и **D** восстанавливаются амальгамой натрия (или боргидридом натрия) с образованием D-маннозы и D-глюкозы соответственно. Вся эта последовательность удлинения цепи в молекуле

углеводов известна как синтез Килиани-Фишера.

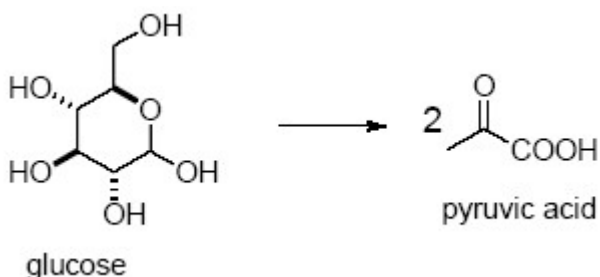


Reduction = восстановление, hydrolysis = гидролиз.

- a) Изобразите проекционную формулу Фишера для открытой формы D-арабинозы.
b) Приведите проекционные формулы Фишера для циангидринов A и B.
c) Изобразите стереохимические формулы для лактонов C и D.

Задача 26. Гликолиз

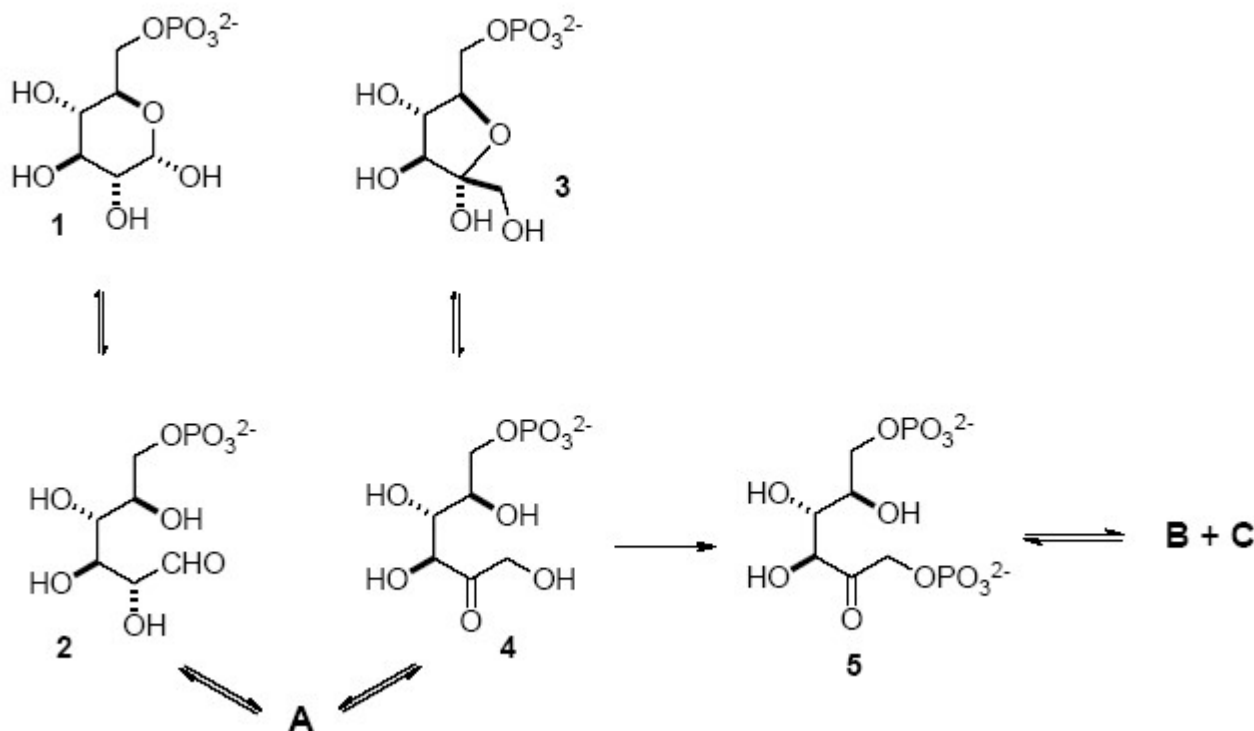
У большинства организмов источником энергии при краткосрочной нагрузке является глюкоза. При этом глюкоза превращается в пировиноградную кислоту в результате серии ферментативных реакций.



pyruvic acid = пировиноградная кислота

Начальная часть упомянутого метаболического пути протекает следующим образом. На первой стадии происходит фосфорилирование α-глюкозы с образованием α-глюкозо-6-фосфата (1). Далее, вещество 1 превращается в открытую форму глюкозо-6-фосфата (2), изомеризирующуюся в открытую форму фруктозо-6-фосфата (4).

Эта реакция идет через образование вещества **A**, таутомерного по отношению к **2** и **4**. Фосфорилирование соединения **4** дает фруктозо-1,6-дифосфат (**5**), который расщепляется на два карбонильных соединения **B** и **C** в результате ретроальдольной реакции. Вещества **B** и **C** (как и вещества **2** и **4**) взаимопревратимы через общую таутомерную форму, и оба образуют пировиноградную кислоту.



a) Изобразите структуру основного продукта реакции между равными количествами глюкозы (в виде водного раствора) и фенолгидразина (в виде уксуснокислого раствора).

b) Приведите проекционные формулы Фишера для глюкозо-6-фосфата (**2**) и фруктозо-6-фосфата (**4**).

c) Приведите структуру таутомера **A**.

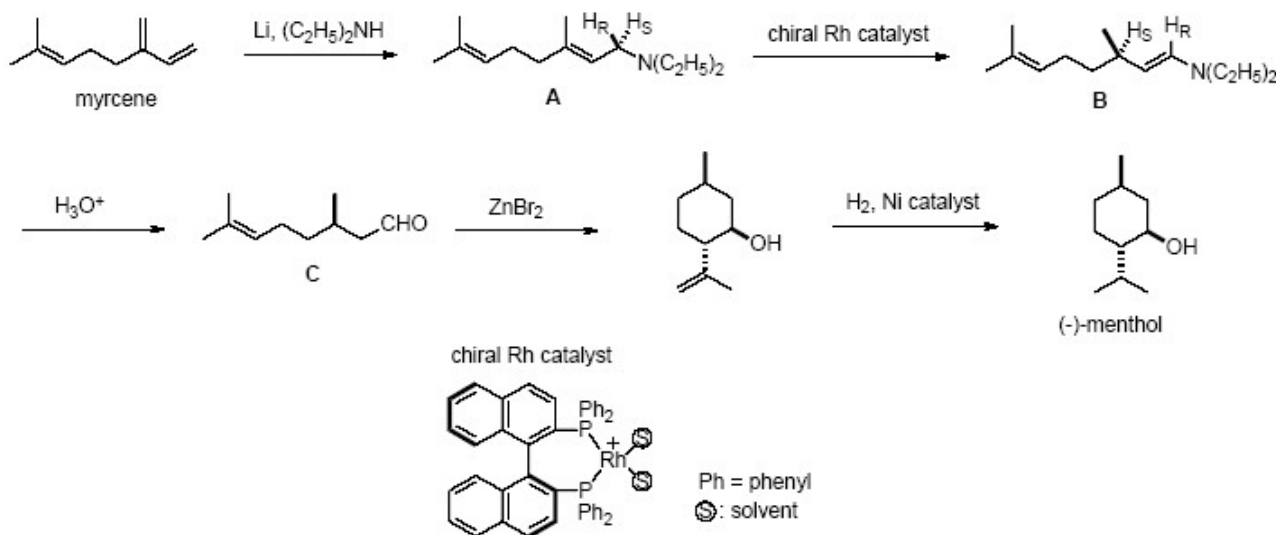
d) Изобразите структуры карбонильных соединений **B** и **C**.

Задача 27.

Синтез ментола

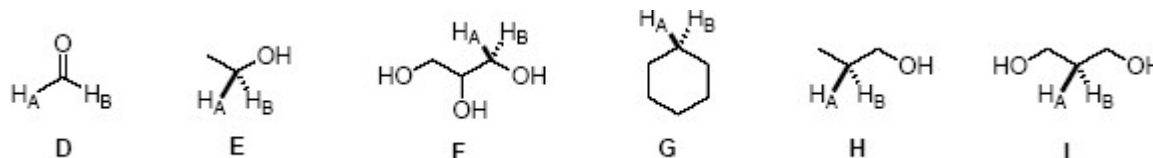
(-)-Ментол является основным компонентом эфирного масла мяты перечной и широко используется при изготовлении пищевых продуктов, косметики, зубной пасты.

Кроме того (-)-ментол обладает обезболивающим действием и используется в медицине. (-)-Ментол может быть выделен из природных источников, таких как эфирное масло мяты перечной, но значительная его часть в настоящее время синтезируется в промышленности по приведенной ниже схеме. Данный синтез обеспечивает около 1/3 мировой потребности в (-)-ментоле. Ключевой стадией синтеза является реакция 1,3-асимметричного гидридного сдвига, переводящая амин **A** в енамин **B**. Оптически чистым енамин **B** получается благодаря применению катализатора на основе комплекса родия с хиральным бидентатным лигандом, который был предложен Р.Нойори (Нобелевским лауреатом 2001 года в области химии), строго различает энантиотопные атомы водорода H_R и H_S , и обеспечивает селективный перенос атома H_S .



Chiral catalyst = хиральный катализатор, solvent = растворитель

а) Какие из нижеприведенных молекул (**D – I**) содержат два энантиотопных атома водорода (H_A и H_B), которые стереохимически подобны протонам (H_R и H_S) в молекуле амина **A**?



б) Предложите механизм реакции гидролиза енамина **B** до альдегида **C**.

с) Приведите структуру наиболее устойчивого из конформеров (-)-ментола.

д) Обработка (-)-ментола разбавленной серной кислотой приводит к протеканию

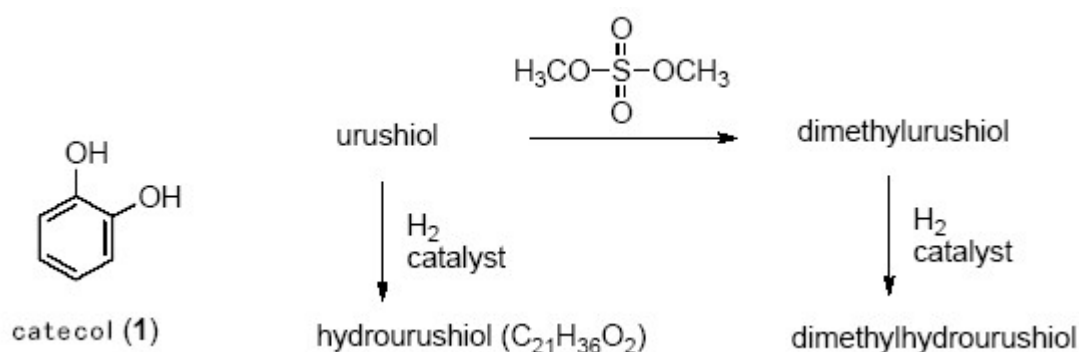
дегидратации. Предскажите структуру основного продукта этой реакции.

е) (-)-Ментол относится к группе монотерпенов – веществ состоящих из двух изопреноидных фрагментов. Обведите кружком каждый из фрагментов скелета изопрена в структуре (-)-ментола.

Задача 28.

Исследование структуры урушиола

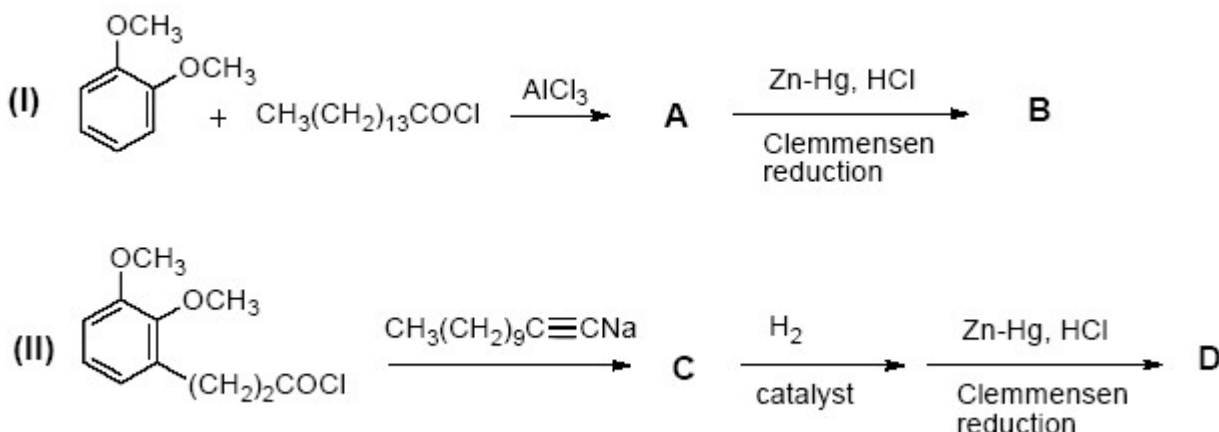
Японский лак (по-японски – уруши) представляет собой природный продукт, выделяемый из живицы дерева сумах лаконосный и используемый с давних времен. Японский лак обладает привлекательным блеском и находит применение в продуктах традиционных народных ремесел. Основным компонентом сумаха является урушиол. Катализируемые ферментом лакказой окисление и полимеризация урушиола приводят к осмолению и затвердеванию живицы. Исследования строения урушиола велись с начала XX века и увенчались успехом в 1918 году, усилиями профессора Р.Маджимы. Оказалось, что урушиол – смесь веществ близкого строения и даже определение его молекулярной формулы – сложная задача, поскольку урушиол неустойчив и легко полимеризуется. Поскольку при перегонке урушиол разлагается, образуя смесь пирокатехина (1) и ненасыщенных углеводородов, можно заключить, что он представляет собой производное пирокатехина с ненасыщенными алкильными заместителями. При обработке урушиола диметилсульфатом образуется диметилурушиол, а при впервые предложенном в то время Вильштеттером каталитическом гидрировании при обычном давлении водорода – кристаллы чистого гидроурушиола – вещества с молекулярной формулой $C_{21}H_{36}O_2$. Последние результаты сильно помогли в установлении строения урушиола.



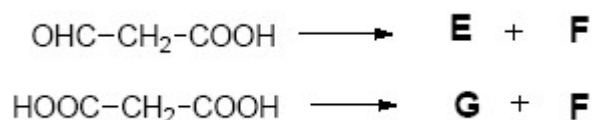
а) Если принять, что насыщенные алкильные заместители урушиола неразветв-

ленные и одного вида, то для гидроурушиола можно предложить две структуры. Приведите эти структуры, изобразив алкильные группы в виде $(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$.

b) Для определения структуры гидроурушиола были проведены синтезы (I) и (II). Из продуктов **B** и **D** этих синтезов лишь вещество **D** оказалось идентичным диметилгидроурушиолу, полученному из природного урушиола, что позволило установить расположение ненасыщенного углеводородного заместителя. Изобразите структуры промежуточных веществ **A** и **C** в данных синтезах.



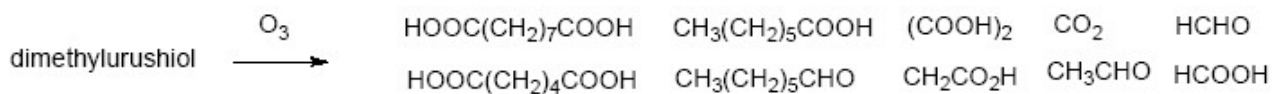
c) Для установления числа и положения двойных углерод-углеродных связей в ненасыщенном заместителе урушиола был проведен озонлиз диметилурушиола. В силу того, что урушиол – смесь веществ, в данном опыте образовалась смесь различных карбонильных соединений (смотрите далее вопрос d). Однако среди них не оказалось карбонильных соединений с тремя атомами углерода ($\text{OHC-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$ и $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$). Последнее связано с тем, что оба вещества разлагаются по нижеприведенным реакциям. Укажите формулы веществ **E**, **F**, и **G**.



d) Полученные при озонлизе диметилурушиола карбонилсодержащие вещества приведены ниже. Будем считать, что все двойные связи и бензольные кольца подверглись деструкции. На основании экспериментальных данных изобразите три структуры урушиола из всех возможных. При изображении ненасыщенного заместителя четко укажите положение двойной связи в виде $(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$. Указывать геометрию двойной связи (цис- или транс-)



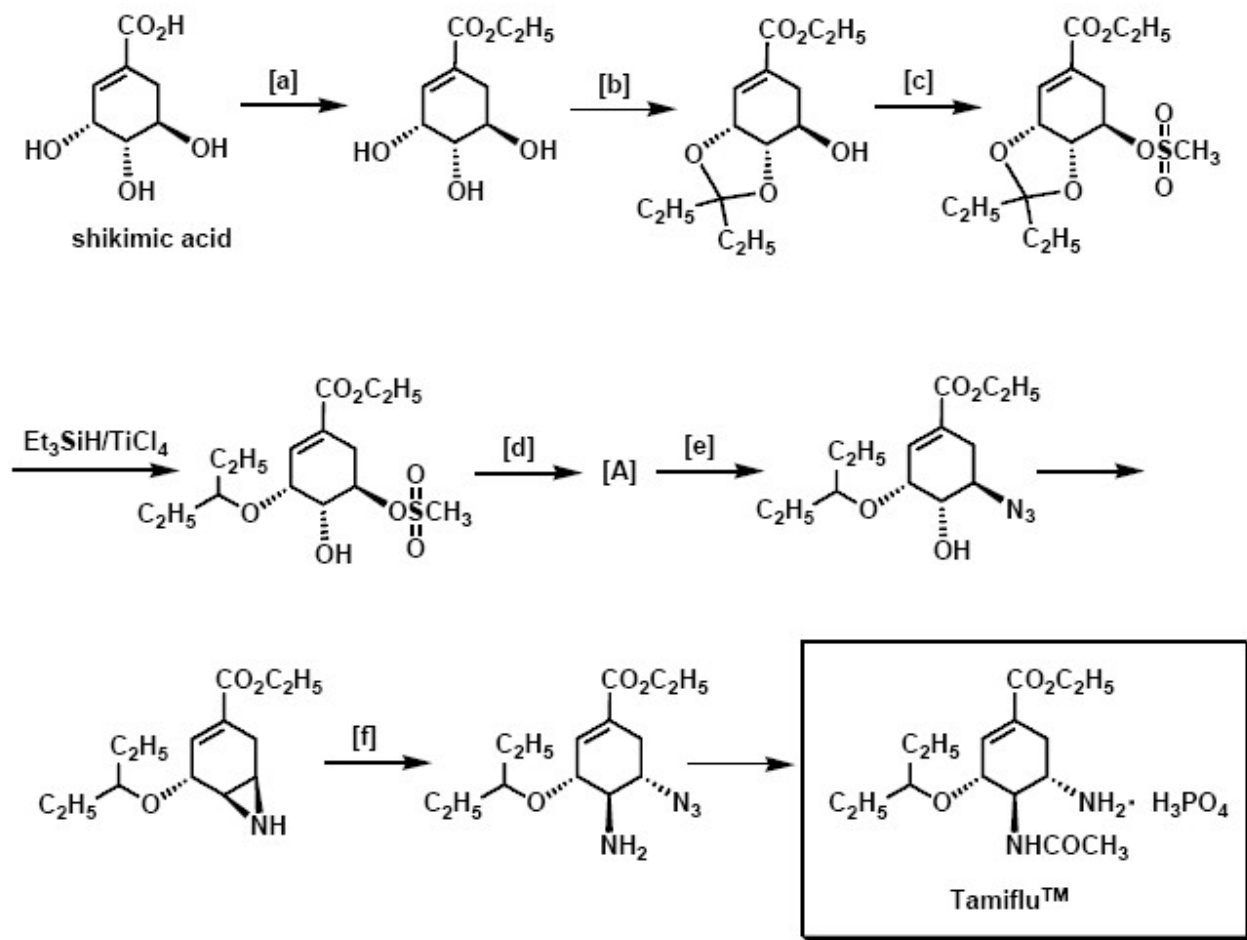
необязательно.



Задача 29. Синтез Тамифлю

Шикимовая кислота не только является важнейшим интермедиатом во многих биохимических процессах, но еще и используется как хиральный реагент в синтезе ряда ценных лекарственных веществ, поскольку ее молекула содержит несколько асимметричных атомов углерода.

Одним из эффективных противовирусных препаратов является Тамифлю, действующее вещество которого может быть получено исходя из шикимовой кислоты, выделяемой из растения иллициум настоящий (*Illicium verum*). Часть схемы синтеза приведена ниже.



a) Предложите реагенты, необходимые для осуществления превращений, обозначенных на схеме буквами **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, и **f**.

b) Приведите механизм реакции, протекающей на стадии **b**.

c) Изобразите структуру интермедиата **A**.

d) В виде какого числа стереоизомеров может существовать Тамифлю.

Задача 30.

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изомеров C_4H_8

Существует шесть изомерных веществ состава C_4H_8 .

a) Изобразите структурные формулы всех этих изомеров.

b) Один из этих изомеров имеет единственный сигнал в виде синглета в спектре

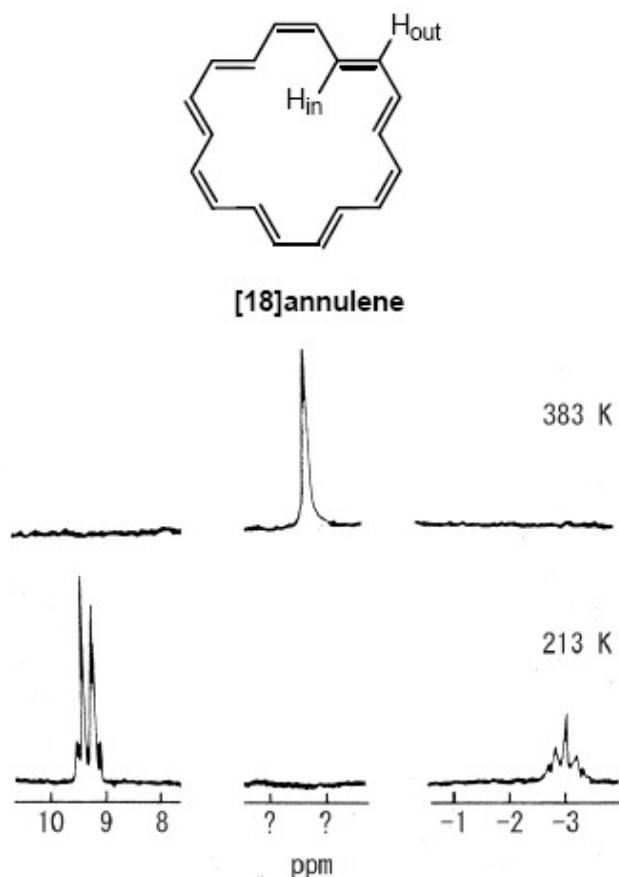
ПМР. Назовите его.

с) Один из изомеров имеет два сигнала (оба в виде синглетов) в спектре ПМР. Назовите этот изомер и оцените соотношение площадей двух пиков в его спектре.

Задача 31.

Спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [18]-аннулена

[18]-Аннулен – ароматический углеводород, содержащий 18 атомов углерода. Молекула этого аннулена имеет практически плоскую структуру, в которой можно выделить 6 внутренних (H_{in}) и 12 внешних (H_{out}) атомов водорода. Спектры 1H ЯМР [18]-аннулена, полученные при 213 К и 383 К приведены на рисунке.



а) Оцените соотношение площадей пиков при 9,3 и $-3,0$ ppm в спектре, полученном при 213 К.

б) Объясните, почему спектр, полученный при 383 К имеет лишь один синглет, тогда как при 213 К в спектре проявляются два мультиплета.



с) Оцените положение (в ppm) синглетного сигнала в спектре, полученном при 383 К.