

**42nd International Chemistry Olympiad
Japan, 2010**

**Теоретический тур
Задачи**



Chemistry : the key to our future

24 июля, The University of Tokyo

Country	
Name	
Student Code	
Language	



Инструкции

- Впишите свою фамилию и код латинскими буквами в соответствующие поля в верхней части каждого листа ответов.
- Вам дано 5 часов для решения всех задач.
- Для работы используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Ваши ответы, их обоснование и расчеты должны быть записаны только в специально отведенных для этого местах. Никакие прочие записи оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Когда это необходимо, приведите соответствующие расчеты. Если Вы дадите результат, но не укажете способ решения, то получите 0 баллов за этот вопрос.
- Укажите единицы измерения для численных величин, где это необходимо, иначе Вам понизят оценку.
- Прекратите работу, как только будет дана команда СТОП. Невыполнение этого требования может привести к дисквалификации.
- Когда Вы закончите работу, вложите Ваши листы ответов и задания теоретического тура в выданный Вам конверт и самостоятельно заклейте его.
- Не покидайте лабораторию без разрешения.
- Задания теоретического тура состоят из 24 страниц, включая титульный лист. Листы ответов включают 18 страниц, включая титульный лист.
- Вы можете попросить официальную английскую версию задания, если вам что-то непонятно в русском переводе.



Константы и формулы

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
Постоянная Фарадея:	$F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{ячейки}}$	
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$	Уравнение Нернста	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Скорость света:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$	Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 К	Закон Ламберта-Бера:	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

При расчете констант равновесия стандартная концентрация принимается равной 1 моль л^{-1} . Во всех задачах считайте газы идеальными.



Периодическая таблица с относительными атомными массами

1 H 1.01																	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 -



Задача 1

8 баллов

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Очки
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

В 1894 г. Рэлей обнаружил, что масса *химически чистого азота* отличается от массы такого же объема азота, выделенного из атмосферы (см. Таблицы 1 и 2). Позднее это различие объяснили присутствием аргона в *атмосферном азоте*. Массы всех газов измеряли в одном и том же стеклянном сосуде известного объема при нормальном атмосферном давлении (1.013×10^5 Па).

Таблица 1. Масса *химически чистого азота* в сосуде

Полученного из оксида азота (II)	2.3001 г
Полученного из оксида азота (I)	2.2990 г
Полученного прокаливанием нитрита аммония	2.2987 г
Полученного из мочевины	2.2985 г
Полученного из нитрита аммония в мягких условиях	2.2987 г
Средняя	2.2990 г

Таблица 2. Масса *атмосферного азота* в сосуде

O ₂ поглощен нагретой медью (1892 г.)	2.3103 г
O ₂ поглощен нагретым железом (1893 г.)	2.3100 г
O ₂ поглощен сульфатом железа (II) (1894 г.)	2.3102 г
Средняя	2.3102 г

- a) Рассчитайте объем (в м³) сосуда, использованного Рэлеем. В расчетах используйте среднюю массу *химически чистого азота*. Считайте, что все измерения проводили при температуре 15.0 °С.
- b) Рассчитайте мольную долю x аргона в *атмосферном азоте*, считая, что он состоит только из аргона и азота. В расчетах используйте средние массы *атмосферного азота* и *химически чистого азота*.

Рамзай и Клеве открыли гелий в минерале клевете (состоит из оксида урана и оксидов свинца, тория, редкоземельных элементов) в 1895 году. Газ, извлеченный из минерала, дал четкую линию в спектре поглощения вблизи 588 нм (обозначена D₃ на рис. 1). Эту же линию впервые обнаружили в солнечном спектре во время полного солнечного затмения в 1868 году; она располагается вблизи хорошо известных линий натрия D₁ и D₂.

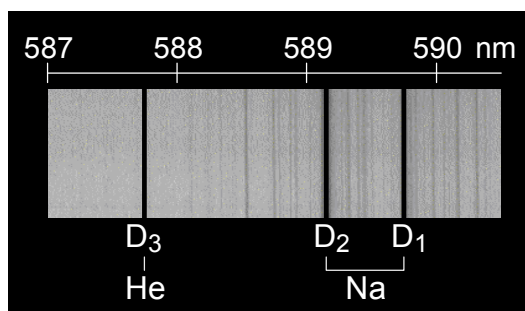


Рис. 1. Спектральные линии вблизи 588 нм

- с) Рассчитайте энергию E [в Дж] фотона с длиной волны, соответствующей линии гелия D_3 на рис. 1.

На рис. 2 изображены электронные уровни энергии атома гелия. Стрелками обозначены переходы между уровнями, разрешенные правилами спектроскопии.

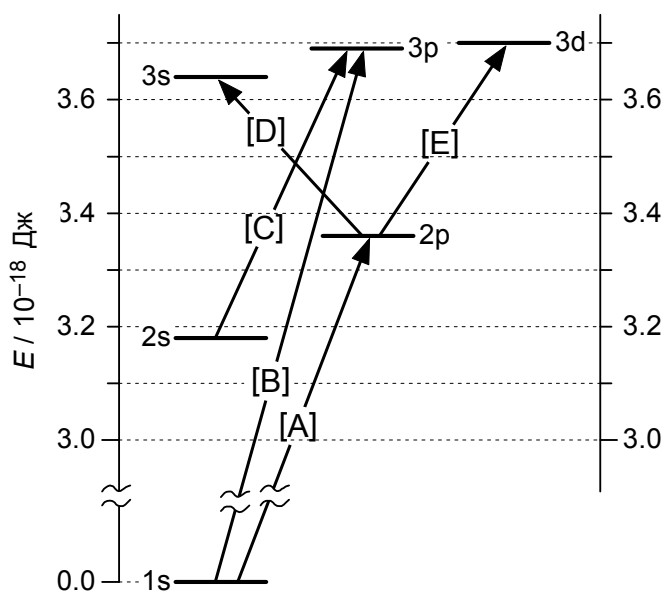
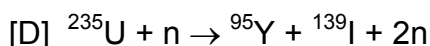
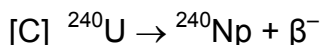
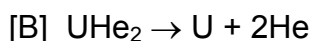
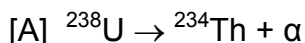


Рис. 2. Электронные уровни энергии атома гелия.
За ноль принята энергия 1s-уровня.

- d) Среди переходов, приведенных на рисунке 2, выберите переход, соответствующий линии D_3 в спектре гелия. В листе ответов отметьте галочкой единственный вариант.

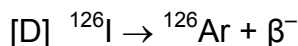
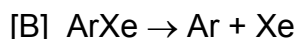
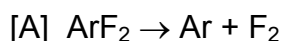


- e) Какое из приведенных ниже уравнений объясняет присутствие гелия в минерале клевете? В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].



Другой инертный газ – аргон – также можно обнаружить в горных породах.

- f) Какое из приведенных ниже уравнений объясняет присутствие аргона в горных породах? В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].



Одно из доказательств того, что аргон и гелий одноатомны, основано на измерении отношения изобарной и изохорной теплоемкостей, $\gamma = C_p / C_v$, которое для одноатомного идеального газа равно $5/3$ (1.67 ± 0.01). Эту величину можно найти, измеряя скорость звука v_s в газе, которая связана с отношением теплоемкостей γ формулой:

$$v_s = f \lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

где f и λ – частота и длина звуковой волны, R , T и M – универсальная газовая постоянная, абсолютная температура и молярная масса газа, соответственно.

Для некоторого неизвестного газа длина звуковой волны оказалась равна $\lambda = 0.116$ м, а частота $f = 3520$ Гц (Гц = с^{-1}) при температуре 15.0 °С и атмосферном давлении (1.013×10^5 Па). Плотность ρ газа при этих условиях составила 0.850 ± 0.005 кг м⁻³.

- g) Рассчитайте молярную массу M [в кг моль⁻¹] неизвестного газа.



- h) Рассчитайте отношение теплоемкостей γ для этого газа.
- i) Укажите неизвестный газ. В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].
- [A] HCl
[B] HF
[C] Ne
[D] Ar



Задача 2

6 баллов

2a	2b	2c	2d	2e	Очки
4	4	4	3	5	20

Кристаллическая структура галогенидов щелочных металлов

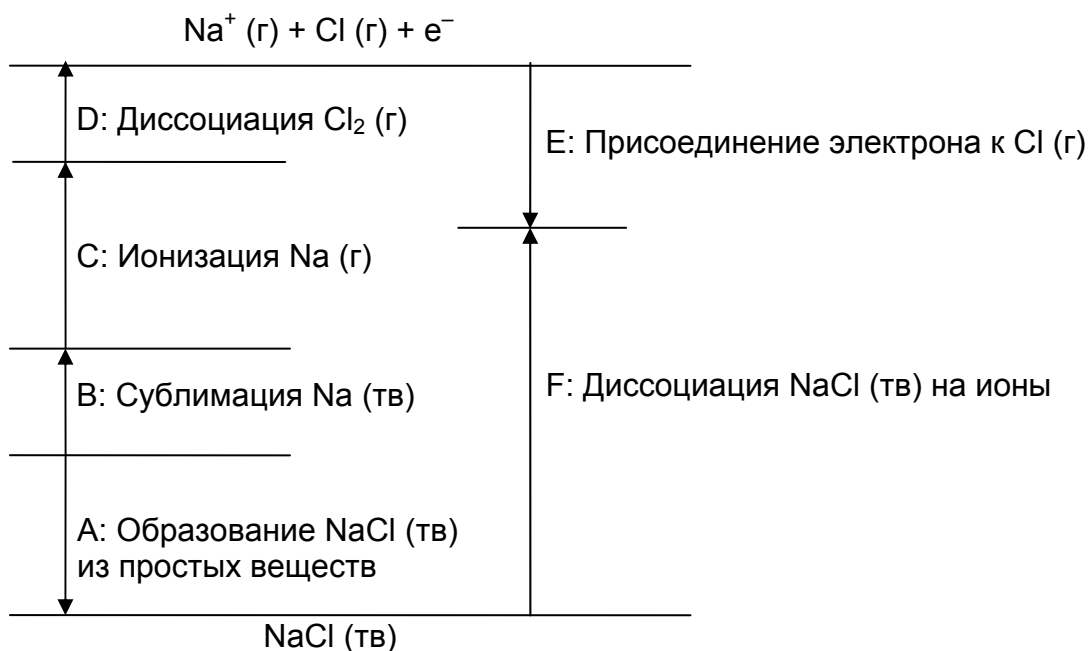
В ионных кристаллах катионы, как правило, располагаются в пустотах плотнейшей кристаллической решетки анионов. Структура ионного кристалла, такого как хлорид натрия, является устойчивой, если катионы контактируют с ближайшими анионами.

- a) В кристаллическом хлориде натрия как ионы Na^+ , так и ионы Cl^- имеют гранецентрированную кубическую упаковку. Укажите, сколько ионов Na^+ и ионов Cl^- приходится на одну элементарную ячейку; укажите также координационные числа этих ионов в кристалле хлорида натрия.
- b) Ионные радиусы Na^+ и Cl^- в кристалле хлорида натрия равны соответственно 0.102 нм и 0.181 нм. Вычислите плотность (в кг м^{-3}) кристалла хлорида натрия.

Цикл Борна-Габера и энтальпия кристаллической решетки

В ионных кристаллах энергия кристаллической решетки очень велика. Энтальпию образования кристаллической решетки из газообразных ионов находят с помощью цикла Борна-Габера.

- c) Ниже изображен цикл Борна-Габера для NaCl . Напишите уравнения химических реакций для процессов А и F.





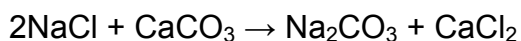
- d) Вычислите энтальпию образования кристаллической решетки NaCl из газообразных ионов (в кДж моль⁻¹), используя энтальпии, приведенные в таблице.

Образование NaCl (тв)	Сублимация Na (тв)	Ионизация Na (г)	Диссоциация Cl ₂ (г)	Присоединение электрона к Cl (г)
-411 кДж моль ⁻¹	109 кДж моль ⁻¹	496 кДж моль ⁻¹	242 кДж моль ⁻¹	-349 кДж моль ⁻¹

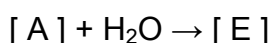
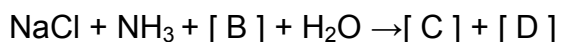
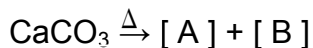
Синтез карбоната натрия в процессе Сольве

Карбонат натрия является исходным материалом при производстве стекла, медикаментов, щелочных ПАВ и т.д.

- e) Процесс Сольве описывается суммарной химической реакцией:



Эта реакция не протекает при непосредственном контакте веществ. Процесс происходит с участием аммиака и включает пять следующих реакций:



где Δ обозначает нагревание. Запишите химические формулы веществ, зашифрованных буквами [A]–[E], в соответствующих полях листа ответов.



Задача 3

7 баллов

3a	3b	3c	3d	Очки
2	3	1	3	9

Химическое потребление кислорода (ХПК) раствором определяется содержанием в нем окисляемых веществ, в том числе органических. ХПК используют как характеристику качества воды. Например, в технической воде ХПК должно быть не более $1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. По определению, ХПК – это масса O_2 (в мг), которая присоединяет такое же число электронов, что и сильный окислитель, действующий на 1 л анализируемого раствора. Ниже приведен пример методики определения ХПК.

Методика определения ХПК

1.00 л анализируемого раствора подкислили необходимым количеством серной кислоты. Хлорид-ионы удалили из раствора, добавив раствор нитрата серебра. Затем к анализируемому раствору прибавили 1.00×10^{-1} л раствора перманганата калия с концентрацией 5.00×10^{-3} моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Смесь нагревали в течение 30 мин. Затем к ней добавили 1.00×10^{-1} л стандартного раствора оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с концентрацией 1.25×10^{-2} моль $\cdot\text{л}^{-1}$. Смесь тщательно перемешали. Оставшиеся в избытке оксалат-ионы оттитровали раствором перманганата калия с концентрацией

5.00×10^{-3} моль $\cdot\text{л}^{-1}$; при этом израсходовали 3.00×10^{-2} л раствора титранта.

- a) Запишите уравнение описанной в методике окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и оксалатом натрия.
- b) Рассчитайте массу O_2 (в мг), которая окисляет такое же число молей окисляемых веществ, что и 1.00×10^{-3} л раствора перманганата калия с концентрацией 5.00×10^{-3} моль $\cdot\text{л}^{-1}$.
- c) Из приведенных ниже утверждений выберите то, которое правильно объясняет необходимость удалять из анализируемого раствора хлорид-ионы. В листе ответов поставьте соответствующую букву.
- [A] Часть хлорид-ионов реагирует с перманганатом калия, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [B] Часть хлорид-ионов реагирует с оксалатом натрия, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [C] Часть хлорид-ионов реагирует с органическими веществами, содержащимися в анализируемом растворе, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [D] В ходе титрования раствор окрашивается, что приводит к ошибке в значении ХПК.



-
- d) Рассчитайте ХПК (в $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) раствора, анализ которого описан в приведенной выше «Методике определения ХПК».



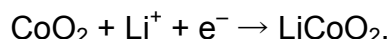
Задача 4

6 баллов

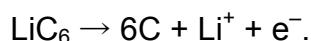
4a	4b	4c	4d	Очки 4
2	3	2	1	8

Перезаряжаемые литий-ионные источники тока были разработаны в Японии.

Стандартная электродвижущая сила литий-ионного гальванического элемента равна 3.70 В. Считайте, что на катоде протекает полуреакция:



а на аноде – полуреакция:



- a) Запишите уравнение суммарной реакции, протекающей в литий-ионном элементе и рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции (в кДж моль⁻¹).
- b) Для изготовления электродов в литий-ионных аккумуляторах используют LiCoO_2 и графит (С). Найдите массу анода в полностью заряженном и в полностью разряженном литий-ионном элементе, содержащем в начальном состоянии 10.00 г LiCoO_2 и 10.00 г графита (С).
- c) Рассчитайте максимальную энергию на единицу массы, которую можно получить от литий-ионного аккумулятора (в кДж кг⁻¹). Примите, что вещества, из которых изготовлены катод и анод, взяты в стехиометрическом соотношении, а суммарная масса электродов составляет 50.0% от массы аккумулятора. Для сравнения, аналогичная величина для обычного свинцового аккумулятора, используемого в автомобилях, составляет примерно 200 кДж кг⁻¹.
- d) В литий-ионных элементах используют электролит на основе органических растворителей, потому что нельзя использовать воду. Запишите формулу газа, образующегося при попадании воды в электролит литий-ионного элемента.

Задача 5

7 баллов

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Очки
1	1	2	2	3	4	5	18

Когда атом X поглощает фотон, энергия которого превышает энергию ионизации атома, испускается электрон (его называют фотоэлектроном) и атом превращается в положительный ион X^+ . В этом процессе энергия сохраняется, что показано на рис. 1, а именно:

$$\begin{aligned} & \text{Энергия фотона } (h\nu) = \\ & = \text{энергия ионизации (IE) атома X} + \text{кинетическая энергия фотоэлектрона} \end{aligned}$$

Аналогичный процесс может происходить в молекулах. Например, молекула H_2 , поглощая фотон высокой энергии, испускает фотоэлектрон и превращается в молекулярный ион H_2^+ , который может находиться в различных колебательных состояниях. Зависимость числа фотоэлектронов от их кинетической энергии называют фотоэлектронным спектром. На рис. 2 изображен фотоэлектронный спектр H_2 . Он был получен при облучении молекул H_2 , находящихся в основном колебательном состоянии, фотонами с энергией 21.2 эВ. Электронвольт – это единица энергии: 1.0 эВ равен 1.6×10^{-19} Дж. Других пиков, кроме показанных на рисунке, в спектре нет.

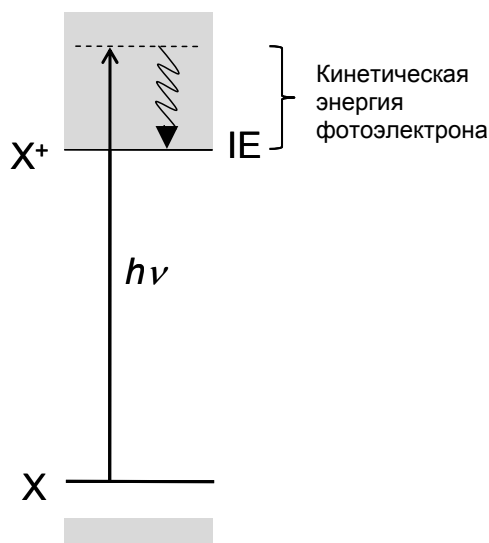


Рис. 1. Энергетическая диаграмма процесса ионизации.

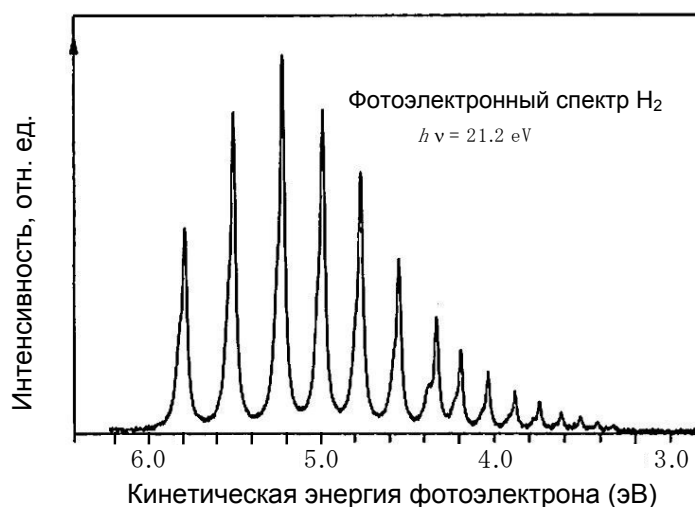


Рис. 2. Фотоэлектронный спектр H_2 . Энергия ионизирующего фотона равна 21.2 эВ.



a-1) Найдите энергию ΔE_{A1} перехода (в эВ, с точностью до десятых) между молекулой H_2 ($v = 0$) и ионом H_2^+ ($v_{\text{ион}} = 0$). v и $v_{\text{ион}}$ обозначают номера колебательных уровней H_2 и H_2^+ , соответственно.

a-2) Найдите энергию ΔE_{A2} перехода (в эВ, с точностью до десятых) между уровнями H_2^+ ($v_{\text{ион}} = 0$) и H_2^+ ($v_{\text{ион}} = 3$).

b) Уровни энергии электрона E_n^H в атоме водорода описываются выражением

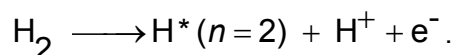
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

где n – главное квантовое число, Ry – константа, имеющая размерность энергии. Энергия перехода с уровня $n = 1$ на уровень $n = 2$ в атоме водорода равна 10.2 эВ. Рассчитайте энергию ионизации E_B атома водорода из основного электронного состояния (в эВ, с точностью до десятых).

c) В эксперименте было найдено, что минимальная энергия, необходимая для получения двух возбужденных атомов водорода H^* ($n = 2$) из невозбужденной молекулы H_2 ($v = 0$) равна 24.9 эВ. Найдите энергию связи E_C в молекуле H_2 (в эВ, с точностью до десятых).

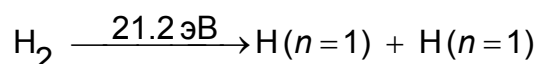
d) Рассмотрев соответствующий энергетический цикл, найдите энергию связи E_D в молекулярном ионе H_2^+ (в эВ, с точностью до десятых).
(Если ранее вы не смогли найти E_B и E_C , используйте значения 15.0 эВ и 5.0 эВ, соответственно).

e) Рассчитайте минимально необходимую энергию E_E (в эВ, с точностью до десятых) для реакции диссоциативной ионизации:



(Если ранее вы не смогли найти E_B и E_C , используйте значения 15.0 эВ и 5.0 эВ, соответственно).

f) При поглощении молекулой H_2 фотона с энергией 21.2 эВ наряду с ионизацией происходит диссоциация и образуются два атома водорода в основном электронном состоянии:



Два атома водорода разлетаются в противоположных направлениях с одинаковой скоростью u относительно точки распада. Рассчитайте скорость u (в м с^{-1}) одного атома водорода после диссоциации, считая что исходная молекула H_2 находилась в состоянии покоя.

(Если ранее вы не смогли найти E_C , используйте значение 5.0 эВ).



Задача 6

6 баллов

6a	6b	6c	6d	Очки
5	4	6	11	26

В этой задаче рассматриваются четыре изомерных органических соединения **A**, **B**, **C** и **D**. Все они имеют формулу $C_8H_{10}O$ и содержат бензольное кольцо. Ответьте на вопросы, которые следуют за описанием опытов. Если в качестве ответа подходят различные стереоизомеры, приведите структурные формулы их всех. Учтите, что за неправильные изомеры в листе ответов снимут баллы.

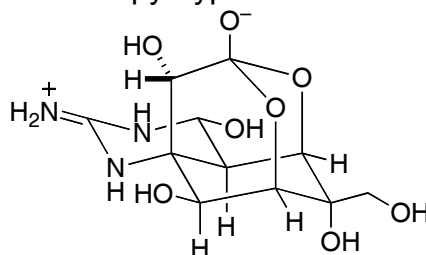
- (1) При комнатной температуре кусочки металлического натрия были внесены в пробирки, содержащие **A**, **B** и **C**. В случае жидких соединений кусочки натрия вносились непосредственно в исследуемый образец, а в случае твердых соединений – в концентрированные растворы образцов в апротонном растворителе. Газообразный водород выделялся только в случае **C**.
 - При добавлении водного раствора хлорида железа (III) к **C** и **D** не наблюдалось окрашивания в случае **C**, в то время как **D** окрасился.
 - **A** подвергся окислению путем (2) добавления к нему водного раствора перманганата калия и нагревания реакционной смеси; после подкисления нагретой смеси из нее была выделена бензойная кислота.
 - Допустим, что (3) любой из атомов водорода в бензольном кольце может быть замещен на атом хлора. При такой замене в случае **B** возможны четыре структурно различных монохлорпроизводных, а в случае **D** – только два структурно различных монохлорпроизводных.
 - Каталитическое гидрирование бензольного кольца в **C** и **D** приводит к образованию насыщенного(ых) спирта(ов). Было установлено, что насыщенный(ые) спирт(ы), полученный(ые) из **C**, не содержит(ат) асимметрических атомов углерода, а полученный(ые) из **D** – содержат асимметрический(ие) атом(ы) углерода.
- a) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, для которых при обработке согласно подчеркнутой методике (1) НЕ будет наблюдаться выделения газообразного водорода.
- b) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, обработка которых согласно подчеркнутой методике (2) приведет к образованию бензойной кислоты.
- c) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава $C_8H_{10}O$, содержащих бензольное кольцо, для которых возможны четыре различных монохлорзамещенных структурных изомера, образующихся согласно подчеркнутому преобразованию (3).
- d) Изобразите структурные формулы **A**, **B**, **C** и **D**. Если в качестве ответа подходят несколько изомеров, приведите структурные формулы их всех.

Задача 7

7 баллов

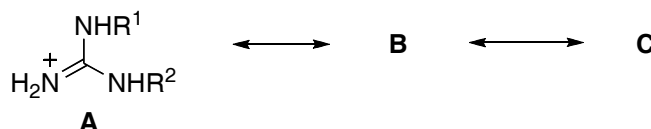
7a	7b	7c	7d	Очки
4	9	6	5	24

Рыба фугу – один из самых дорогих деликатесов в Японии. Однако во внутренностях рыбы содержится исключительно сильный яд тетродотоксин, в связи с чем употребление в пищу неправильно приготовленной рыбы может привести к летальному исходу. Тетродотоксин (**1**) исследуют с начала XX века, а в 1964 году была установлена его химическая структура.

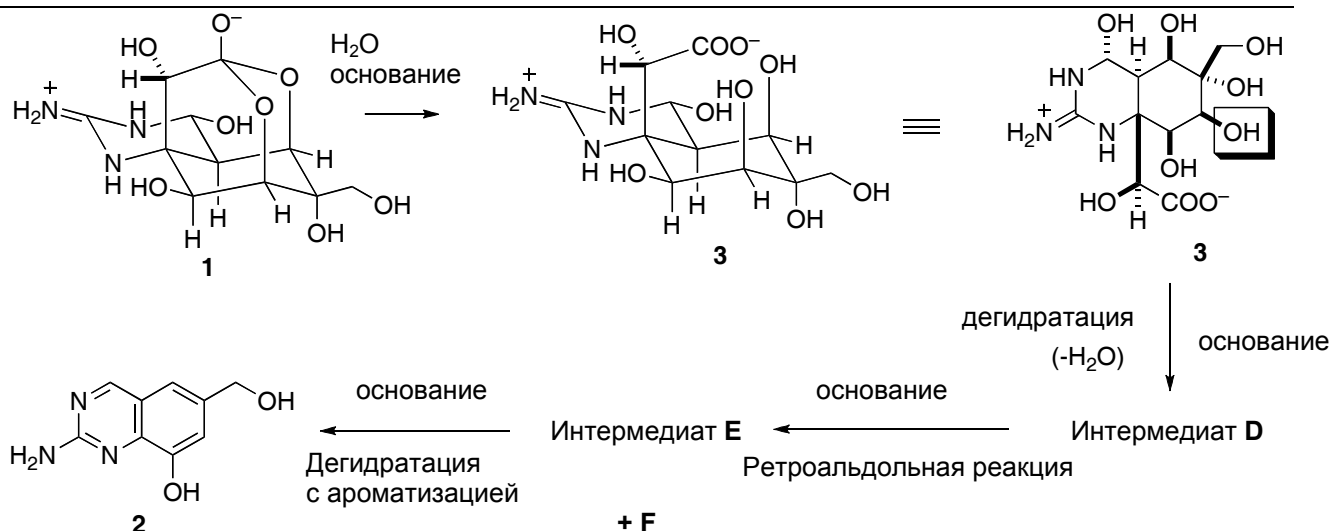


Тетродотоксин (**1**)

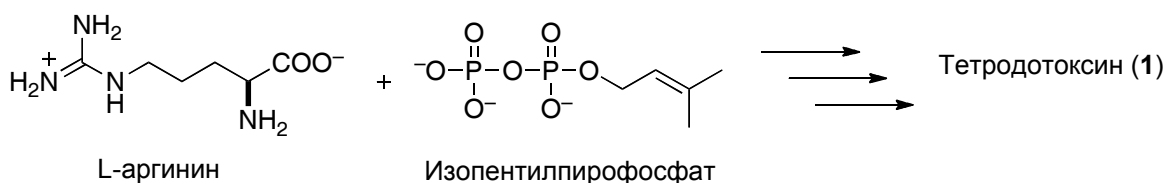
- a) Гуанидиновая группа в тетродотоксине проявляет сильные основные свойства. Ион гуанидиния, образующийся в результате протонирования гуанидиновой группы, стабилизирован из-за наличия резонансных структур. Изобразите в листе ответов две резонансные структуры **B** и **C**.



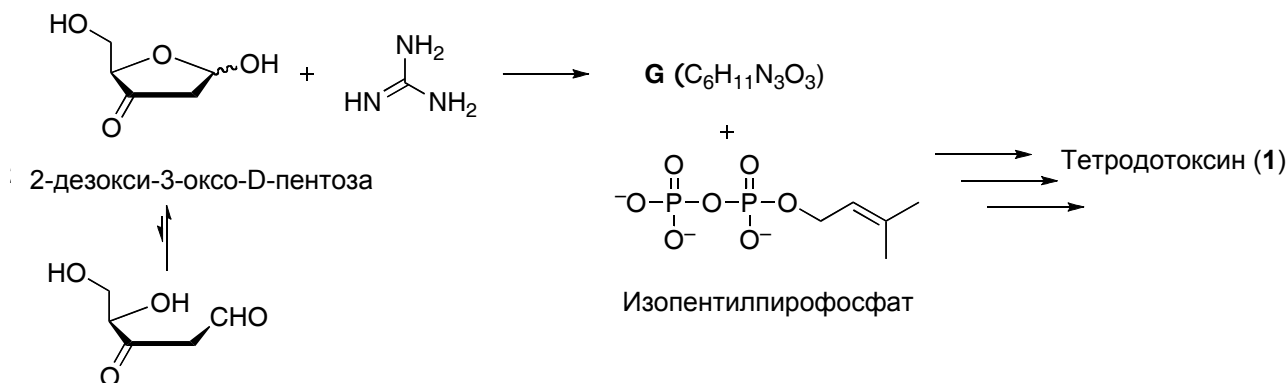
- b) Для установления структуры тетродотоксина были получены его многочисленные производные. Обработка тетродотоксина (**1**) этанольным раствором гидроксида калия при нагревании привела к образованию хиназолинового производного **2**, что позволило пролить свет на структуру основного скелета тетродотоксина. Механизм этой реакции таков. Сначала тетродотоксин гидролизует с образованием карбоксилата **3**. Далее под действием основания удаляется гидроксильная группа, обведенная в структурной формуле **3** на схеме, и образуется интермедиат **D**. Последующая ретроальдольная реакция приводит к разрыву углерод-углеродной связи в **D** и образованию интермедиатов **E** и **F**. Наконец, дегидратация вещества **E** с ароматизацией приводит к хиназолиновому производному **2**. Изобразите в листе ответов структуры **D**, **E** и **F**.



- c) Пути биосинтеза тетродотоксина до сих пор не установлены. Тем не менее, было высказано предположение, что он синтезируется в организме из L-аргинина и изопентилпирофосфата. На структуре тетродотоксина в листе ответов обведите кружочками все атомы углерода, которые происходят из L-аргинина.



- d) Недавно был предложен альтернативный путь биосинтеза тетродотоксина. Согласно ему, конденсация между 2-дезоксиз-3-оксо-D-пентозой и гуанидином приводит к интермедиату G (молекулярная формула $C_6H_{11}N_3O_3$), в котором гуанидиниевый фрагмент является частью цикла. Взаимодействие G с изопентил-пирофосфатом приводит к образованию тетродотоксина в результате нескольких последовательных реакций. Изобразите структуру интермедиата G со стереохимической информацией.





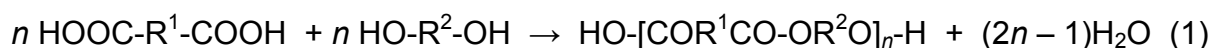
Задача 8

6 баллов

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Очки
2	4	3	4	7	20

Реакция этерификации, в которой участвуют бифункциональные молекулы, – один из видов поликонденсации. В этой реакции образуются линейные полимеры (см. уравнение (1)). Условия проведения реакции определяют *среднюю степень полимеризации*, X . (Учтите: в данном случае считают, что $X = 2n$)

X и n – средние значения, и, следовательно, не обязаны быть целыми. Их следует записывать с некоторым числом знаков после запятой.



Значение X находят по убыли в ходе реакции количества функциональных групп (в данном случае – групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$). Определим степень превращения p как

$$p = (N_0 - N) / N_0,$$

где N_0 и N – общее число функциональных групп до и после реакции, соответственно. Очевидно, что $p \leq 1$.

Для обозначения функциональных групп в молекулах дикарбоновой кислоты (**A**) и диола (**B**) введем индексы «A» и «B», соответственно. Это позволяет рассматривать такие величины, как N_{A0} , N_{B0} , N_A или N_B , причем $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$, а $N = N_A + N_B$. Если начальные количества дикарбоновой кислоты и диола отличаются (для определенности будем считать, что $N_{A0} \leq N_{B0}$), средняя степень полимеризации X связана с p_A и r уравнением (2):

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

$$\text{где } r = N_{A0} / N_{B0} \quad (r \leq 1)$$

$$p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}.$$

Если $r = 1$, то p_A совпадает с p , а уравнение (2) преобразуется в обычное уравнение Карозерса.

а) Образец нейлона-6,6 получили по реакции поликонденсации **равных** количеств адипиновой (гексан-1,6-диовой) кислоты и гексаметилендиамина (гексан-1,6-диамина).

а-1) **Нарисуйте** общую структурную формулу этого образца нейлона-6,6, указав и концевые группы.



а-2) Средняя молярная масса M этого образца найлона-6,6 равна $5507.25 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.
Рассчитайте среднюю степень полимеризации X с двумя знаками после запятой.

а-3) **Рассчитайте** (с пятью знаками после запятой) степень превращения p , необходимую для получения образца найлона-6,6 с $M = 5507.25 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.
(Если в п. а-2 вы не смогли рассчитать X , примите ее равной 52.50)

б) Низкомолекулярный полиэфир (олигомер) получили из смеси 36.54 г адипиновой (гексан-1,6-диовой) кислоты и неизвестной массы [W , г] бутан-1,4-диола (Bdiol). В данном случае при $p_A \rightarrow 1$ образуется олигомер с $X = 11.00$, который содержит звенья Bdiol на обоих концах цепи.

б-1) **Нарисуйте** точную структурную формулу этого конкретного олигомера.

б-2) **Рассчитайте** с одним знаком после запятой неизвестную массу W (в г).

Задача 9

7 баллов

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Очки
4	2	8	4	8	8	34

α -циклодекстрин (α CyD) представляет собой циклический олигосахарид, состоящий из 6 α -D-глюкопиранозных остатков, связанных $\alpha(1\rightarrow4)$ гликозидными связями. Он может быть представлен в виде тора (рис. 1). α -D-глюкопиранозные остатки в α CyD обычно находятся в наиболее устойчивой конформации – кресла.

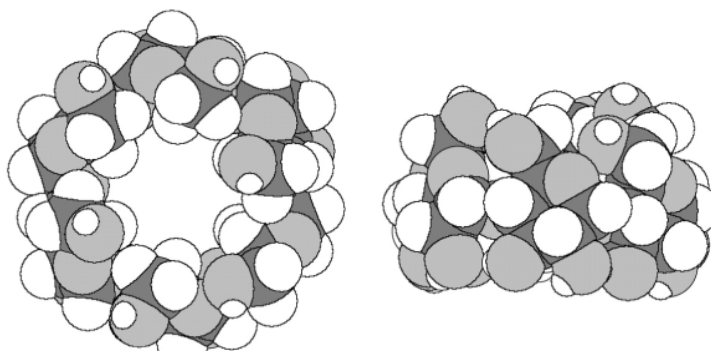
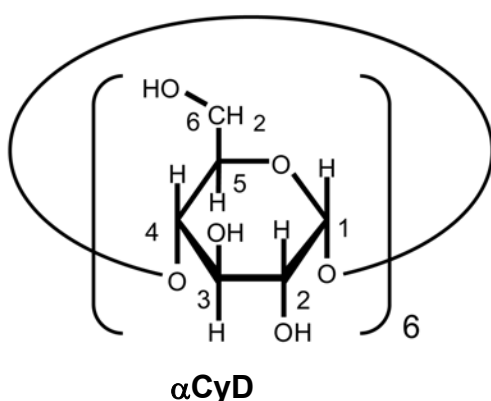
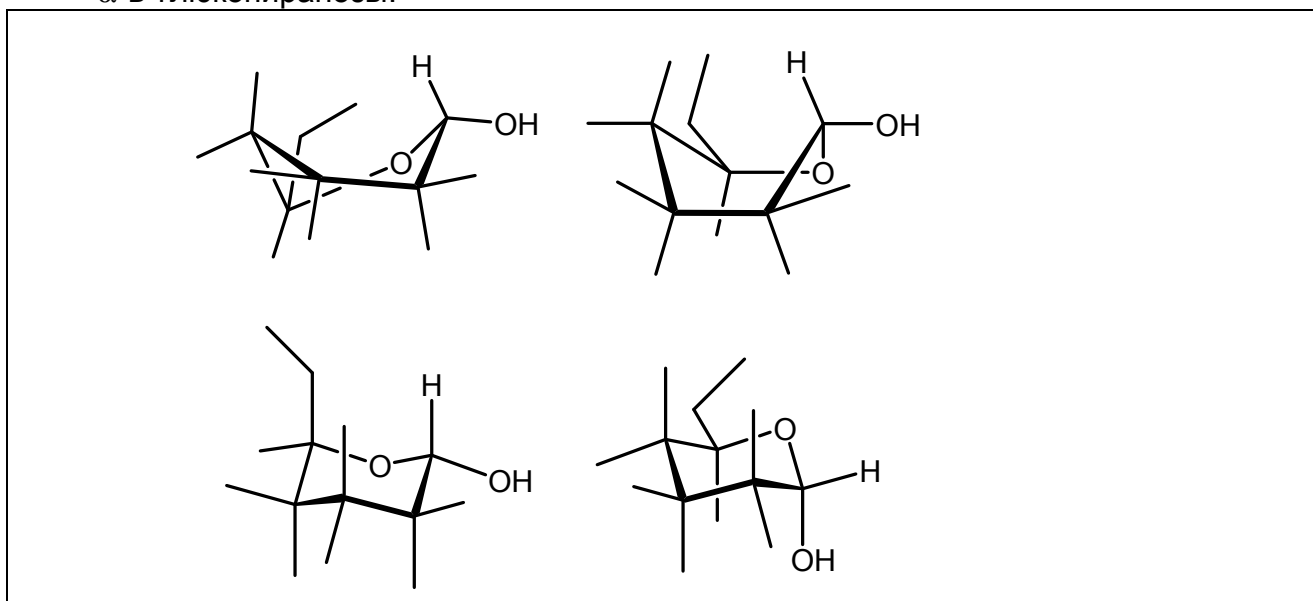


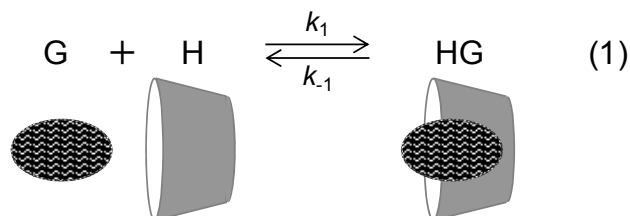
Рис. 1. Молекулярная модель α CyD.
Слева – вид сверху, справа – вид сбоку.

- a) Определите абсолютную конфигурацию (*R* или *S*) асимметрических атомов углерода C-2 и C-5 D-глюкозы. Нарисуйте структуру линейной формы D-глюкозы со стереохимической информацией.
- b) Выберите наиболее стабильную конформацию из четырех неполных формул α -D-глюкопиранозы, представленных ниже, а также в листах ответов.

На листе ответов обведите эту конформацию и дорисуйте на ней четыре OH группы и четыре атома H так, чтобы получилась правильная формула α -D-глюкопиранозы.



α CyD в водной среде способен взаимодействовать с гидрофобными молекулами по принципу хозяин/гость (H/G), выступая в роли хозяина (H). При соотношении H : G = 1:1 реакция внедрения может быть описана следующим равновесием.



где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно. Реакция комплексообразования молекулы гостя и циклодекстрина приводит к изменению химсдвига в спектре ^1H ЯМР. На рис. 2 показаны фрагменты ^1H ЯМР спектров (сигнал от атома H-1 α CyD), демонстрирующие изменение химсдвига в присутствии различных количеств диодида 1,10-бис(триметиламмоний)декана (BTAD). Дублет при 5.06 м.д. – это сигнал от H-1 свободного α CyD, а дублет при 5.14 м.д. – от H-1 комплекса α CyD с BTAD. (Учтите, что спектры на рис. 2 получены для систем в равновесном состоянии.)

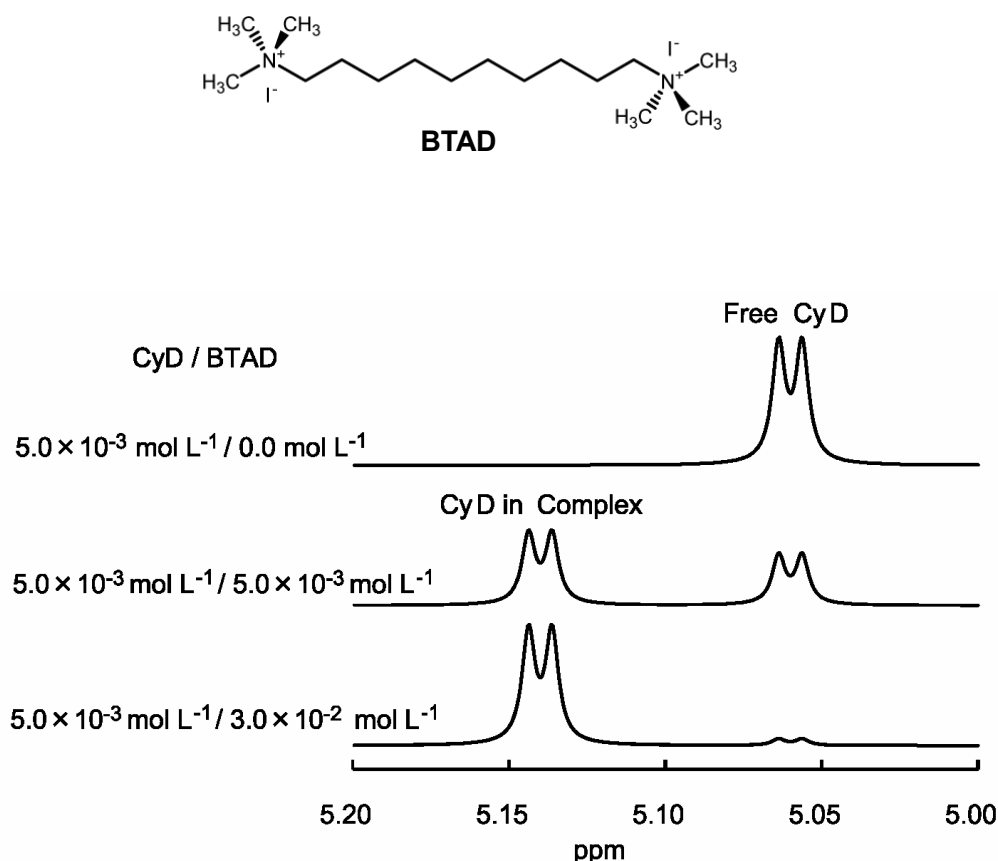


Рис. 2. Фрагменты ^1H ЯМР спектров (сигналы от H-1 α CyD) растворов, содержащих 5.0×10^{-3} моль л $^{-1}$ α CyD и от 0 до 3.0×10^{-2} моль л $^{-1}$ BTAD. (ppm – это м.д.)

- с) В спектре раствора α CyD/BTAD с начальными концентрациями 5.0×10^{-3} моль л⁻¹ / 5.0×10^{-3} моль л⁻¹, относительные площади дублетов 5.06 и 5.14 м.д. составляют 0.41 и 0.59, соответственно. Рассчитайте с точностью 2 значащие цифры концентрационную константу равновесия K реакции комплексообразования α CyD и BTAD.

Комплексообразование α CyD с бромидом гексаметиламмония (НТАВ) проявляется в спектре ¹H ЯМР не так, как в случае комплексообразования α CyD/BTAD. На рис. 3 показаны фрагменты спектров ¹H ЯМР (сигнал от атома Н-6 НТАВ) в растворах α CyD/НТАВ. В каждом спектре сигнал представляет собой один триплет (а не два), химсдвиг которого находится между химсдвигами свободного НТАВ и комплекса α CyD/НТАВ. При увеличении концентрации α CyD сигнал сдвигается пропорционально мольной доле комплекса. Сигналы от Н-6 свободного НТАВ и комплекса НТАВ с α CyD представляют собой триплеты при 0.740 м.д. и 0.860 м.д., соответственно.

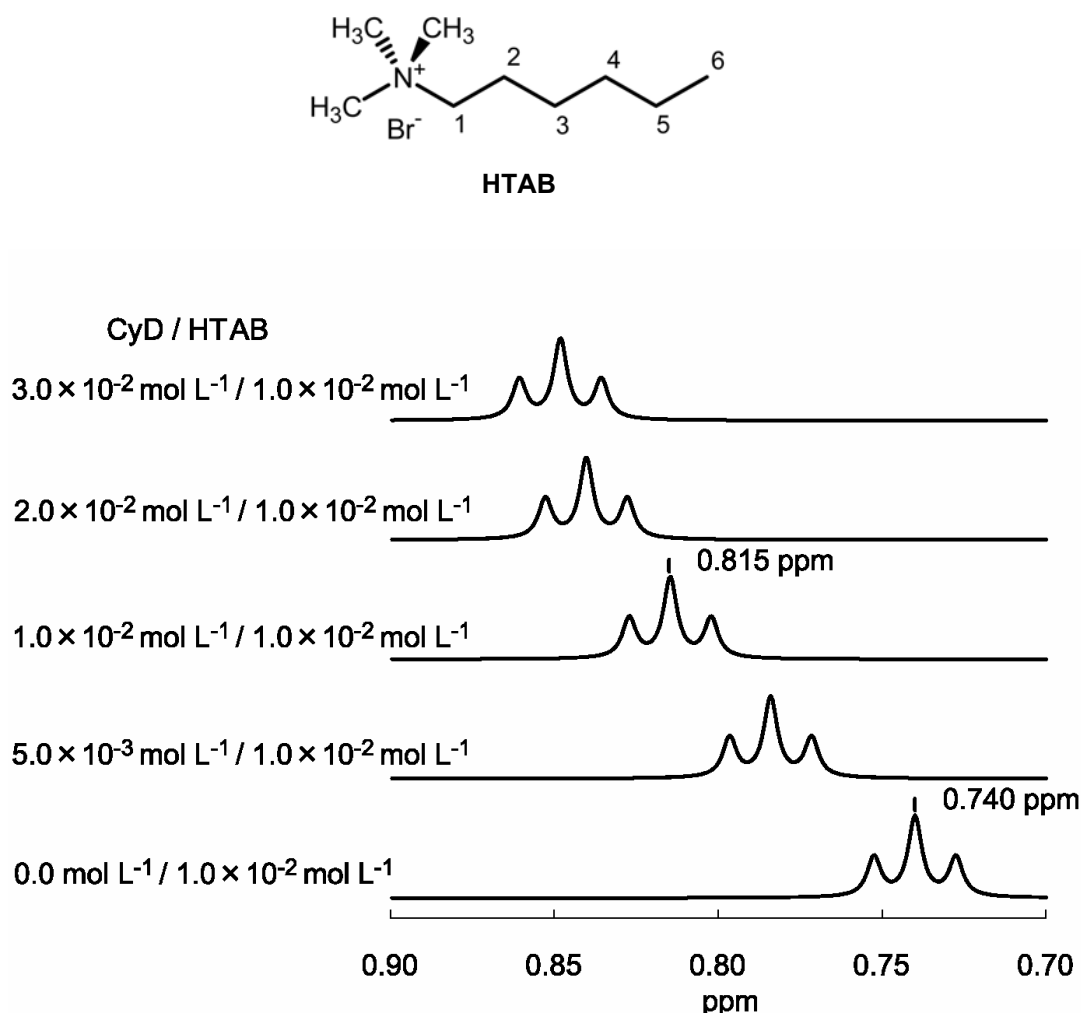


Рис. 3. Фрагменты ¹H ЯМР спектров (сигнал от Н-6 в НТАВ) в растворах, содержащих 1.0×10^{-2} моль л⁻¹ НТАВ и от 0 до 3.0×10^{-2} моль л⁻¹ α CyD. (ppm – это м.д.)



- d) Сигнал НТАВ в растворе $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ}$ представляет собой один триплет, положение которого зависит от концентрации αCuD . Выберите разумное(ые) объяснение(ия) этому явлению.

Подсказка: Если молекула гостя быстро и многократно входит и выходит из αCuD , то наблюдается только один сигнал молекулы гостя, причем химсдвиг этого сигнала равен среднему взвешенному химсдвигу сигналов комплекса и свободного гостя.

- k_1 для $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ} > k_1$ для $\alpha\text{CuD}/\text{BTAD}$
 - k_1 для $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ} < k_1$ для $\alpha\text{CuD}/\text{BTAD}$
 - K для $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ} > K$ для $\alpha\text{CuD}/\text{BTAD}$
 - K для $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ} < K$ для $\alpha\text{CuD}/\text{BTAD}$
- e) Сигнал НТАВ в растворе $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ}$ с начальными концентрациями αCuD 1.0×10^{-2} моль л^{-1} и НТАВ 1.0×10^{-2} моль л^{-1} находится при 0.815 м.д. Рассчитайте с точностью 2 значащие цифры концентрационную константу равновесия K реакции комплексообразования αCuD и НТАВ.
- f) Концентрационная константа комплексообразования K для $\alpha\text{CuD}/\text{НТАВ}$ при 40.0 °C и 60.0 °C равна 3.12×10^2 и 2.09×10^2 , соответственно. Рассчитайте с точностью 2 значащие цифры стандартное изменение энтальпии ΔH° (в кДж/моль) и энтропии, ΔS° (в Дж/(моль К)) в этой реакции. (Температурной зависимостью ΔH° и ΔS° пренебречь.)