

Отборочные соревнования, Теоретический тур

22 апреля 2007 г., Тарту

Задание 1. Приятная физико-химическая задача

Исследовали реакцию в газовой фазе: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g) + 2D(g)$.

Если смешать 1,00 моль газа А, 2,00 моль газа В и 1 моль газа D, то к моменту установления равновесия при температуре 25°C и общем давлении $P = 1$ бар образуется 0,90 моль С.

- Рассчитайте мольные доли и парциальные давления веществ в равновесии.
- Рассчитайте константу равновесия, выраженную в барах (K_p), и термодинамическую константу равновесия K .
- Рассчитайте значение $\Delta_r G^0$ реакции и $\Delta_r G$ в состоянии равновесия.
- Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции, если объем газовой смеси уменьшили в два раза ($T = \text{const.}$). Если равновесие смещается, то в какую из сторон?
- Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции, если давление системы увеличили в два раза, добавив 4,60 моль газа E, не реагирующего с находящимися в системе газами (объем и температура системы не изменяются). Если равновесие смещается, то в какую из сторон?

При расчетах принять, что реакционная смесь состоит из идеальных газов.

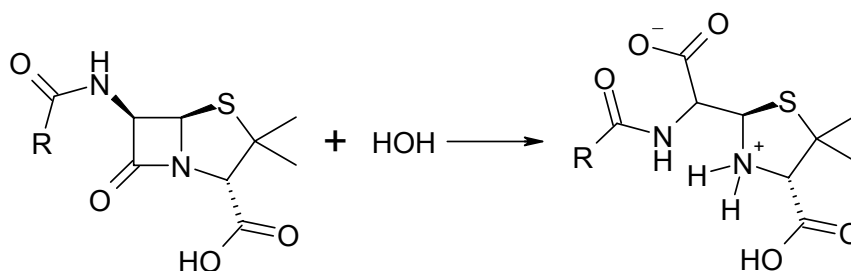
Задание 2. Пенициллин

В таблице приведены данные по исследованию активности пенициллина, находящегося в буферном растворе с pH 7 и при температуре 25°C. Единицы пенициллина пропорциональны концентрации пенициллина, они измеряются по эффективности антибиотика в растворе пенициллина.

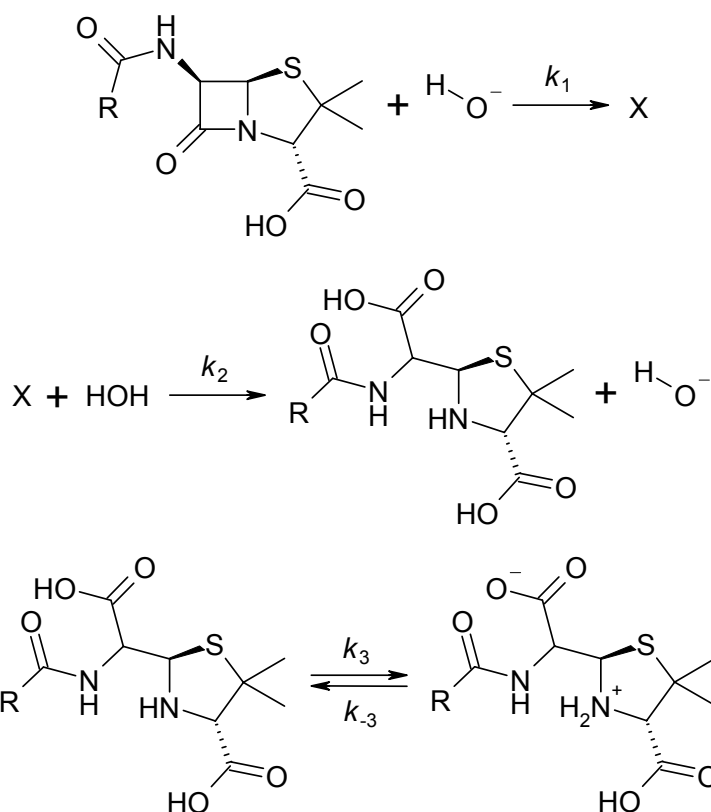
- Определите константу скорости реакции в присутствии буфера.

Время, недели	Единицы пенициллина (P)
0	10000
1.00	8140
2.00	6620
3.00	5390
4.00	4390
5.00	3570
10.00	1270
15.00	455
20.00	163

Пенициллин имеет структуру лактама-амидного кольца. Напряженное четырехчленное кольцо легко гидролизуется с образованием неактивных соединений. Стехиометрия реакции:



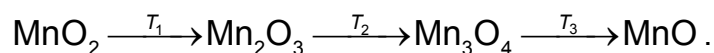
В одной замечательной книге был предложен механизм гидролиза пенициллина:



- Нарисуйте структурную формулу X.
- Какая из стадий определяет скорость процесса?
- Напишите уравнение скорости реакции
- Учитывая, что гидролиз может происходить и при участии H^+ ионов, при каком значении pH вы порекомендовали бы хранить пенициллин?

Задание 3. Оксиды марганца

Разложение MnO_2 происходит согласно схеме:

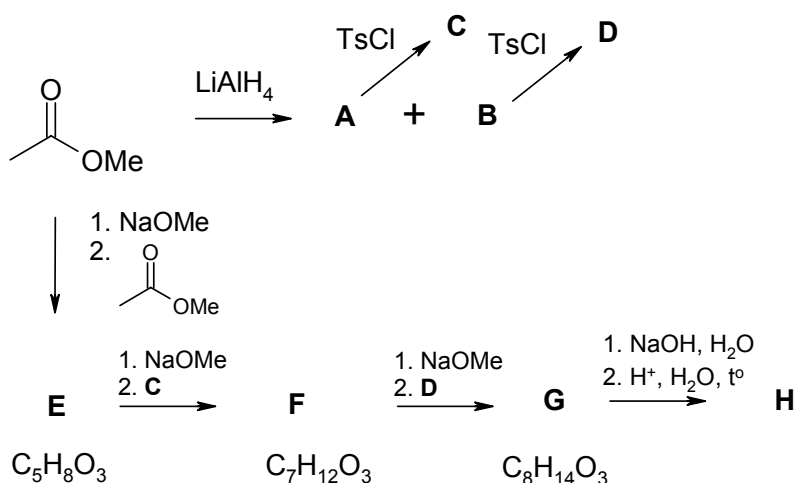


Используя данные из таблицы, рассчитайте значения T_1 – T_3 .

(Для каждой реакции рассчитайте значения $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ и T)

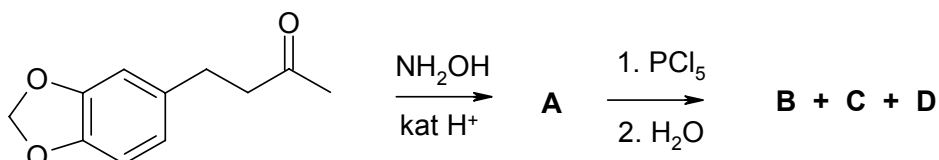
	$\Delta_f H^\circ$, kJ·mol ⁻¹	S° , J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
O ₂	0	205,0
MnO ₂	-521,5	51,1
Mn ₂ O ₃	-957,7	110,4
Mn ₃ O ₄	-1387,6	154,8
MnO	-385,1	61,5

Задание 4. Карбонильные соединения

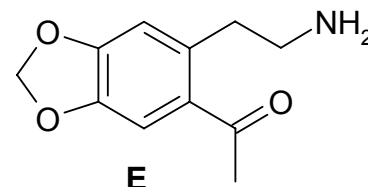


Идентифицируйте вещества **A–H**.

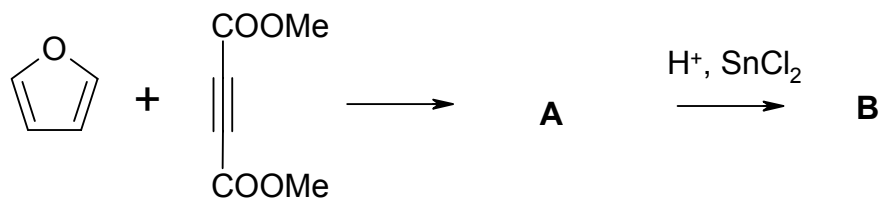
Задание 5. Перегруппировка по Бекманну



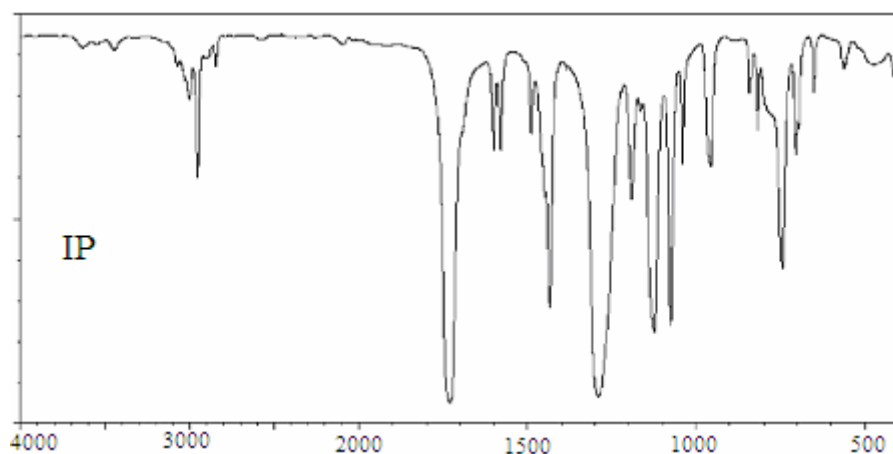
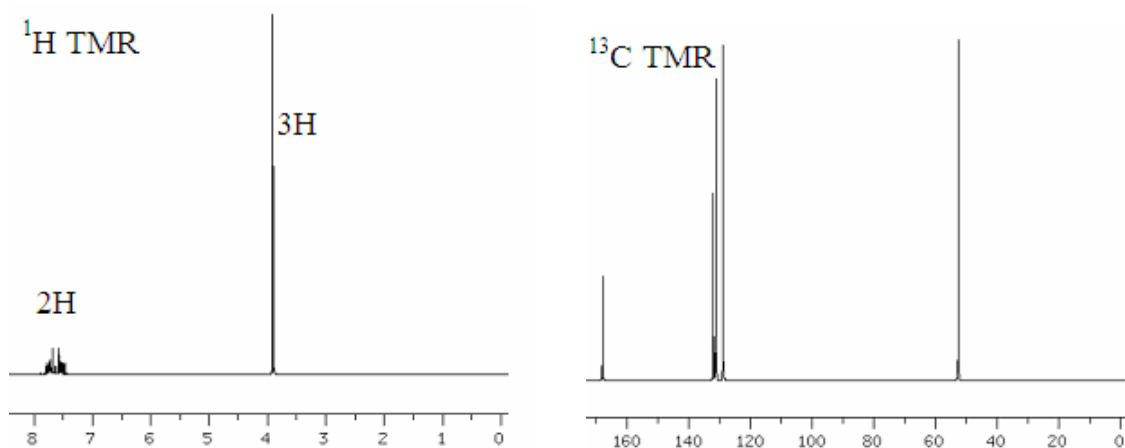
- Идентифицируйте вещество **A**, покажите геометрический изомер (*цис* или *транс*)
- Нарисуйте общий механизм перегруппировки по Бекманну, зная, что из оксима получают амид. PCl_5 – это сильная кислота Льюиса (на схеме обозначать LH).
- Обычно мигрирует группа в *анти*-положении к гидроксильной группе (= в *транс*-положении), однако при производных диалкилкетонов, как в данном случае, может мигрировать и группа, находящаяся в *син*-положении к гидроксилу. Идентифицируйте вещества **B** и **C** (не уточнять, которое из них **B** и **C**).
- Вещество **D** образуется как побочный продукт при образовании вещества **B**. При гидролизе **D** получают вещество **E**. Идентифицируйте вещество **D** и напишите механизм его образования. Уточните, какое вещество в пункте (d) - вещество **B**, и какое **C**.



Задание 6. Реакция Дильс–Альдера



- a) В реакции Дильс-Альдера в качестве диенофила могут выступать и активированные алкилы. Идентифицируйте вещество **A** ($C_{12}H_{17}O_5$).
- b) При кислотном и с помощью $SnCl_2$ катализа, получают вещество **B**, спектры которого приведены внизу (1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ИК). Идентифицируйте вещество **B** и предложите механизм его образования. В 1H ЯМР спектре приведены **соотношения** различных протонов.



Задание 7. Анализ металлической пробы

Для определения серебра и свинца в азотной кислоте растворили 1.230 г металлической пробы. Добавив концентрированной соляной кислоты, ионы серебра и свинца (Ag^+ ja Pb^{2+}) осадили в виде хлоридов. Осадок отделили, высушили и взвесили – масса осадка 0.303 г.

Для растворения части осадка добавили деионизированной воды, размешали, подогрели и отцентрифугировали. Жидкость над осадком перенесли в 250 мл мерную колбу. Процедуру повторили 6 раз. Собранный раствор разбавили до метки деионизированной водой и размешали.

Из колбы отпипетировали 50 мл раствора в сосуд для титрования, добавили буферного раствора (pH 9-10), индикатор (эриохром черный Т) и оттитровали раствором EDTA ($c_{\text{itr}} = 0.0200 \text{ M}$). На титрование потребовалось 9.65 мл титранта.

(Произведения растворимости $\text{PР}(\text{AgCl}) = 1.82 \cdot 10^{-10}$; $\text{PР}(\text{PbCl}_2) = 1.7 \cdot 10^{-5}$)

- a) Хлорид какого металла может помешать анализу, осаждаясь вместе с AgCl и PbCl_2 ?
- b) Содержание какого из металлов, серебра или свинца, определяют комплексонометрическим титрованием?
- c) Рассчитайте процентное содержание серебра и свинца в пробе!