

Задачи отборочных соревнований

14 апреля 2017, Тарту

1. При нагревании 2,5 г COCl_2 в результате частичного разложения образуются 1,7 дм³ смеси газов при температуре 400°C и давлении 101325 Па и 2,8 дм³ смеси газов при температуре 550°C и давлении 101325 Па.

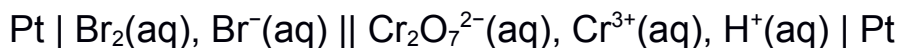
- a) Определите степень диссоциации COCl_2 и константы равновесия реакции диссоциации K_c и K_p для обеих температур.
- b) Рассчитайте значения ΔH° и ΔS° , предполагая, что они не зависят от температуры.

2. Рассмотрим два октаэдрических комплекса:

- высокоспиновый $[\text{FeCl}_2\text{F}_2(\text{ox})]^{3-}$, где *ox* обозначает оксолат $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, являющийся бидентантным лигандом;
- низкоспиновый $[\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{en}]^-$, где *en* обозначает этилендиамин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, являющийся бидентантным лигандом.

- a) Покажите при помощи схемы, какие орбитали комплексообразующего металла участвуют в образовании комплекса.
- b) Нарисуйте энергетические диаграммы этих комплексов. Обозначьте энергию расщепления и расположите *d*-электроны на энергетических уровнях. Обоснуйте, у какого из комплексов большая энергия расщепления Δ_o .
- c) Нарисуйте i) одну из возможных пар геометрических изомеров для $[\text{FeCl}_2\text{F}_2(\text{ox})]^{3-}$ и ii) одну из возможных пар оптических изомеров для $[\text{CoCl}_2(\text{NO}_2)_2\text{en}]^-$.

3. Дана схема гальванического элемента:



Соответствующие стандартные потенциалы равны:

$$E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ В} \text{ и } E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ В (25}^\circ\text{C)}.$$

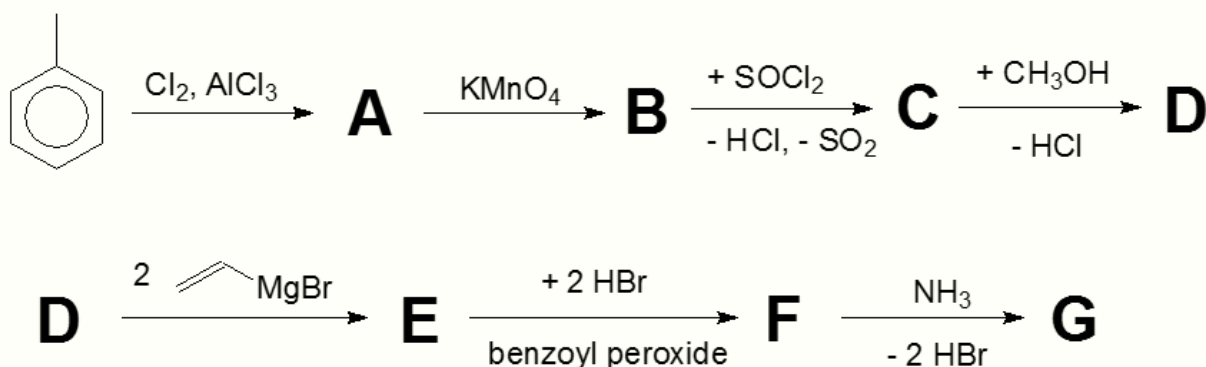
- a) Рассчитайте потенциал ячейки при стандартных условиях.
- b) Что означает двойная черта \parallel на схеме?
- c) Напишите уравнения полуреакций происходящих на электродах и уравнение суммарной реакции.
- d) Обозначьте на схеме анод и положительный электрод. Обозначьте направление движения электронов.
- e) Рассчитайте значение константы равновесия суммарной реакции происходящей в ячейке. Происходит ли реакция самопроизвольно?
- f) Покажите при помощи расчётов, самопроизвольна ли реакция при условии, что активность всех растворённых веществ равна 0,2.
- g) Выше какого значения pH раствора, бром является более сильным окислителем, чем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ион? Активность всех прочих растворённых веществ равна 0,2.

4. В твердофазном синтезе в качестве исходного вещества используются хлорид металла $\text{MCl}_n(\text{тв})$. Важную роль при этом играет равновесие между твёрдой и газовой фазами. Хлорид MCl_n возгоняется без разложения. В зависимости температуры в различных пропорциях образуются газообразные MCl_n и $(\text{MCl}_n)_a$. При исследовании равновесий в вакуумированную ампулу ($V = 100 \text{ см}^3$) повестили $5,8370 \text{ г MCl}_n$ и нагрели до 277°C . После установления равновесия давление в ампуле составило $0,8062 \text{ атм}$ и осталось $5,2561 \text{ г твёрдого MCl}_n$. Примите, что $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f S^\circ$ не зависят от T .

	$\text{MCl}_n(\text{тв})$	$\text{MCl}_n(\text{г})$	$(\text{MCl}_n)_a(\text{г})$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-397	-253	-654
$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль·К)	142	344	537

- Укажите координаты, в которых зависимость давления p от температуры для реакции $\text{A}(\text{тв}) \rightleftharpoons \text{A}(\text{г})$ будет линейной. Выведите уравнения зависимости давлений для газов над MCl_n от температуры.
- Определите металл M .
- Выясните последовательность процессов, которые происходят при нагревании $\text{MeCl}_n(\text{тв})$. Рассчитайте температуры начала самопроизвольного протекания этих процессов.
- Нарисуйте структурные формулы молекулы из газовой фазы.

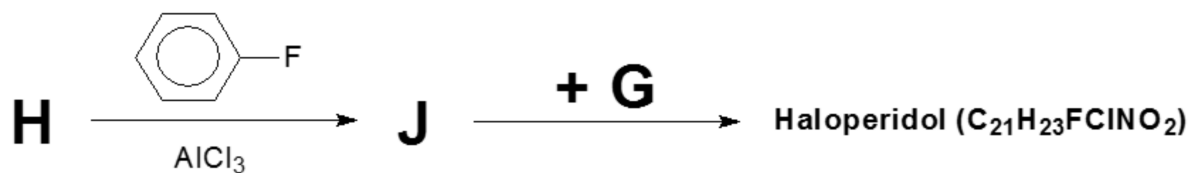
5. Галоперидол – сильный нейролептик, который используют для лечения психомоторной лабильности, а также в случае других психозов. Для синтеза этого вещества нужны фрагменты **G** и **J**, которые при определённой реакции образуют желаемый конечный продукт. Синтез **G** идёт по следующей схеме:



Чтобы разобраться в схеме, пригодится следующая информация:

- ^1H -ЯМР **A**: $\delta = 2,35 \text{ ppm, s}(3\text{H}), 6,95 \text{ ppm, d}(2\text{H}), 7,2 \text{ ppm, d}(2\text{H})$
- Бруттоформула **B** – $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$
- Элементный анализ **D** дал следующие результаты: $M = 170,5 \text{ г/моль}$; $56,3\% \text{ C}, 4,11\% \text{ H}, 20,8\% \text{ Cl}$, остальная часть принадлежит кислороду
- D** → **E**: реакция Гриньяра с 2 моль этилмагнибромидом
- E** → **F**: присоединение 2 моль HBr по анти-Марковникову
- Бруттоформула **F** – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{ClO}$
- F** → **G**: циклизация с NH_3 , в результате которой получается производное пиперидина

Синтез **J** и его реакция с **G** идёт по следующей схеме:



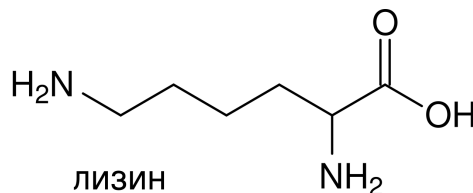
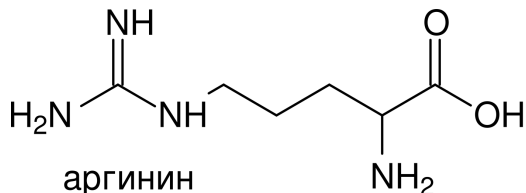
Чтобы разобраться в схеме, пригодится следующая информация:

- В ИК-спектре соединения **H** присутствует характерный максимум у 1800 см^{-1} , в масс-спектре присутствуют три сигнала (самые большие массы) в отношении 9:6:1, один $m/e = 140$, второй $m/e = 142$ и третий $m/e = 144$. В ^1H ЯМР спектре присутствуют следующие сигналы: 3.55 ppm, t(2H), 3.09 ppm, t(2H), 2.15 ppm, m(2H)
- **H** → **J**: Основной продукт является пара-замещённым производным. **J** реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином и нечувствителен к воде

- Нарисуйте структурные формулы соединений от **A–J** и галоперидола.
- Зачем в реакции **E** → **F** используют бензоилпероксид?
- К какому типу относится реакция **G** + **J** → галоперидол?

6. Константы диссоциации и структурные формулы аргинина и лизина:

	pK_{a3} карбоксильной группы	pK_{a2} α-аминогруппы	pK_{a1} боковой цепи
Аргинин	2,17	9,04	12,43
Лизин	2,16	9,06	10,54



- Нарисуйте структурную формулу аргинина в нейтральном растворе.
- Нарисуйте структурные формулы форм аргинина преобладающих в водных растворах. Для нейтрализации заряда используйте ионы Ca^{2+} или SO_4^{2-} . Приведите названия полученных соединений.
- При помощи резонансных структур обоснуйте, почему pK_{a1} примерно в 100 меньше pK_{a1} лизина.
- Для приготовления буферного раствора даны 100 см^3 $0,100\text{ М}$ раствора аргинина в наиболее кислой форме. Сколько см^3 $0,400\text{ М}$ раствора NaOH необходимо добавить к раствору аргинина, чтобы pH раствора равнялся 9,4?
- $3,86\text{ г}$ аргината кальция растворили в 100 см^3 воды. Рассчитайте pH полученного раствора. Образованием Ca(OH)_2 можно пренебречь.
- $4,00\text{ г}$ аргинина растворили в 150 см^3 воды. Рассчитайте pH полученного раствора. Рассчитайте равновесные концентрации всех форм аргинина в растворе.