

Решение

Автор – В.В.Еремин

1)

$$а) \quad K = \frac{n(A_2)}{n(A_1)} = \frac{\chi(A_2)}{\chi(A_1)}$$

$$\chi(A_1) + \chi(A_2) = 1$$

Решая систему, находим: $\chi(A_1) = \frac{1}{K+1}$, $\chi(A_2) = \frac{K}{K+1}$

б) Обозначим общую концентрацию реагента $[A]$, тогда $[A_1] = \frac{[A]}{K+1}$, $[A_2] = \frac{K[A]}{K+1}$

Общая скорость конверсии: $r = -\frac{d[A]}{dt} = r_1 + r_2 = k_1[A_1] + k_2[A_2] = \frac{k_1[A]}{K+1} + \frac{k_2K[A]}{K+1} = \frac{k_1 + k_2K}{K+1}[A]$

Опытная константа скорости конверсии: $k_{\text{он}} = \frac{k_1 + k_2K}{K+1}$.

в) Реакция конверсии необратима, поэтому все вещество А превращается в Q и P: $[Q]_{\infty} + [P]_{\infty} = [A]_0 = 1 \text{ М}$.

Рассмотрим скорость параллельных реакций:

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_1[A_1]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A_2]$$

$$\frac{[Q]}{[P]} = \frac{k_1[A_1]}{k_2[A_2]}$$

Равновесие между конформерами устанавливается мгновенно, поэтому в любой момент времени $\frac{[A_1]}{[A_2]} = \frac{1}{K}$. Следовательно, отношение концентраций продуктов в любой момент постоянно. Зная

отношение концентраций и сумму концентраций продуктов, находим:

$$[Q]_{\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_2K}, \quad [P]_{\infty} = \frac{k_2K}{k_1 + k_2K}$$

2) В начальный момент времени $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 0.5 \text{ М}$. Равновесие устанавливается очень медленно, поэтому реакции конверсии практически не зависят друг от друга, и они необратимы, следовательно $[Q]_{\infty} = 0.5 \text{ М}$, $[P]_{\infty} = 0.5 \text{ М}$.

3) Случай (1), быстрое установление равновесие – маленький барьер между A_1 и A_2 , это – правый рисунок. На левом рисунке – большой барьер между конформерами и маленькие барьеры – для конверсии, это – случай (2).

Ответы:

1) X – кобальт, A – Co_3O_4

2) $\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} = 3\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Раствор **1** содержит $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, раствор **2** розовый, содержит $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

3) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ тетр, $e^4 t_2^3$, ЭСКП = $0,6\Delta_t \cdot 4 - 0,4\Delta_t \cdot 2 = 1,6\Delta_t = 0,71\Delta_o$

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ окт $t_2g^5 e_g^2$, ЭСКП = $0,4\Delta_o \cdot 5 - 0,6\Delta_t \cdot 2 = 0,8\Delta_o$;

4) значения ЭСКП для комплексов в растворах **1** и **2** близки

5) Б - $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

$2\text{CoCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 12\text{NaNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{NaCl}$

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ (также на рубидий и цезий)

6) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ t_2g^6 , ЭСКП = $0,4\Delta_o \cdot 6 - P = 2,4\Delta_o - P$;

7) прямая шпинель $\text{Co}^{2+}(\text{тетр})(\text{Co}^{3+})_2(\text{окт})\text{O}_4$

Органическая химия

Решение

Автор – Е.А.Будынина

На первой стадии – взаимодействие литийорганического соединения с α,β -непредельным карбонильным соединением – атака нуклеофила селективно протекает по атому углерода карбонильной группы (1,2-присоединение). Генерация нуклеофила - хлорметиллития происходит при действии метиллития на йодхлорметан.

Вторая стадия – **A**→**B** – нуклеофильное замещение хлорида гидроксидом. Об отсутствии в молекуле **B** хлора свидетельствуют данные масс-спектрометрии. Брутто-формулу **B** можно рассчитать по данным элементного анализа.

На третьей стадии – **B**→**C** – объемный триизопропилсилилхлорид селективно атакует первичный спирт в **B**, не затрагивая третичный.

Четвертая стадия – **C**→**D** – см. Схему 2.

Пятая стадия – **D**→**E** – взаимодействие пропаргилмагнийбромида с **D** протекает аналогично первой стадии по карбонильной группе **D**.

Шестая стадия – **E**→**F** – защита гидроксильной группы триэтилсилилхлоридом.

Седьмая стадия – **F**→**G** – генерация карбокатиона из **F** происходит согласно Схеме 3, после чего идет миграция алкильного заместителя к катионному центру по типу пинакон-пинаколиновой перегруппировки.

Восьмая стадия – **G→H** – взаимодействие нуклеофила – тозилгидразина – с карбонильной группой в **G**.

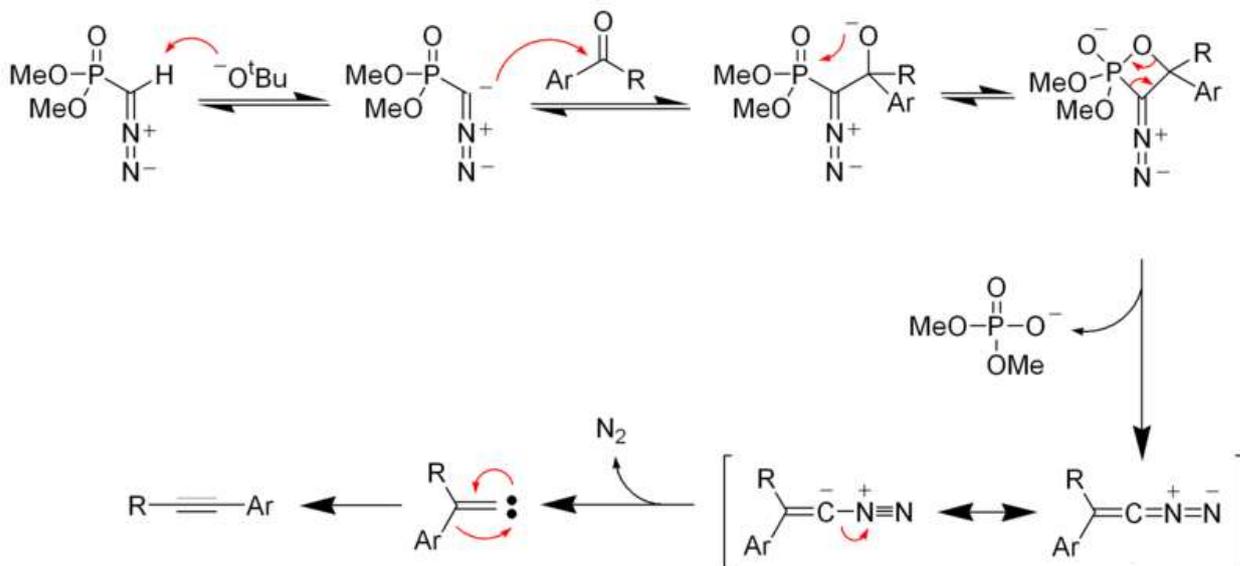
Девятая стадия – **H→I** – восстановление тозилгидразона в соединение с брутто-формулой $C_{23}H_{42}OSi$, откуда можно сделать вывод, что фрагмент гидразона восстановился до метиленовой группы.

Десятая стадия – **I→J** – снятие силильной защиты с помощью фторида тетрабутиламмония; движущей силой процесса является образование связи Si-F, которое выгодно энергетически.

Одиннадцатая стадия – **J→K** – окисление алкена в эпоксид (трициклическое соединение). Хемоселективность: из двух двойных связей окисление идет по двойной связи гомоаллильного спирта благодаря координации ванадила по гидроксильной группе. Стереоселективность: эпоксидование происходит с той же стороны плоскости пятичленного цикла, с которой находится гидроксильная группа, поскольку по ней координируется катализатор – ванадил, – который, в свою очередь, координирует гидропероксид.

Двенадцатая стадия – **K→L** – окисление первичного спирта в альдегид.

Тринадцатая стадия – **L→M** – реакция гомологизации по Сейферту-Гилберту, позволяющая синтезировать алкины при действии на альдегид или кетон аниона фиазометилфосфоната. Для реакции предлагается следующий механизм:



Четырнадцатая стадия – **M→N** – нуклеофильное раскрытие эпоксида гидрид-ионом по механизму S_N2 . Региохимия: S_N2 -реакция – кинетически контролируемый процесс, атака нуклеофила идет по наименее стерически-нагруженному атому углерода эпоксида.

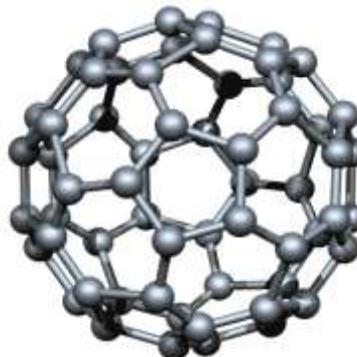
Пятнадцатая стадия – **N→O** – реакция Кучерова.

За каждое соединение 1 балл; 15 соединений; сумма 15 баллов.

Термодинамика фуллеренов

Автор – Д.В.Хохлов

Несмотря на то, что прошло уже больше 20 лет с момента открытия первого фуллерена C_{60} , данные соединения по-прежнему привлекают исследователей своими необычными химическими и физическими свойствами. Наиболее известными представителями являются относительно небольшие фуллерены C_{60} и C_{70} , чьи термодинамические свойства изучены достаточно хорошо, в том числе благодаря работам лаборатории термохимии химического факультета МГУ.



Фуллерен C_{60}

1. Для определения энтальпии образования C_{60} в калориметрической бомбе измерили теплоту сгорания C_{60} , которая оказалась равной 36.12 кДж/г для реакции C_{60} (тв) + 60 O_2 (г) \rightarrow 60 CO_2 (г). Определите $\Delta_f H^0(298.15, C_{60})$, если $\Delta_f H^0(298.15, CO_2) = 393$ кДж/моль.

$$\Delta_c H^0(C_{60}, \text{тв}) = -Q = -36.12 \cdot 12 \cdot 60 = -26000 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_c H^0(C_{60}, \text{тв}) = 60 \Delta_f H^0(CO_2, \text{г}) - \Delta_f H^0(C_{60}, \text{тв}) \Rightarrow$$

$$\Delta_f H^0(C_{60}, \text{тв}) = 60 \Delta_f H^0(CO_2, \text{г}) - \Delta_c H^0(C_{60}, \text{тв}) = -393 \cdot 60 + 26000 = 2420 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^0(298.15, C_{60}) = 2420 \text{ кДж/моль}$$

2. В области близ 260 К теплоемкость фуллерена C_{60} имеет аномально высокие значения. Это явление связывают с фазовым переходом первого рода из низкотемпературной простой кубической решетки в гранцентрированную кубическую. Данному переходу приписывают следующие значения $\Delta H^0 = 7.0$ кДж/моль и $\Delta S^0 = 28$ Дж/(моль·К).

а) Приняв внешний радиус C_{60} равным 5.1 Å, оцените плотности низкотемпературной и высокотемпературной фаз.

$$\text{ПК: число формульных единиц} = 1/8 \cdot 8 = 1$$

$$a \text{ (параметр решетки)} = 2r \Rightarrow V_{\text{яч}} = (2 \cdot 5.1 \cdot 10^{-10})^3 = 1.06 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$$

$$V_m = 1.06 \cdot 10^{-27} \cdot N_A = 6.39 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3, \rho = M/V_m = 0.012 \cdot 60 / 6.39 \cdot 10^{-4} = 1130 \text{ кг/м}^3$$

$$\text{ГЦК: число формульных единиц} = 1/8 \cdot 8 + 1/2 \cdot 6 = 4$$

$$a \text{ (параметр решетки)} = 4r/2^{1/2} \Rightarrow V_{\text{яч}} = (4 \cdot 5.1 / 1.44 \cdot 10^{-10})^3 = 3.00 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3$$

$$V_m = 3.00 \cdot 10^{-27} \cdot N_A / 4 = 4.52 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \Rightarrow \rho = M/V_m = 0.012 \cdot 60 / 4.52 \cdot 10^{-4} = 1590 \text{ кг/м}^3$$

$$\rho(\text{ПК}) = 1130 \text{ кг/ м}^3$$

$$\rho(\text{ГЦК}) = 1590 \text{ кг/ м}^3$$

б) Определите температуру фазового перехода при давлении 15 атм.

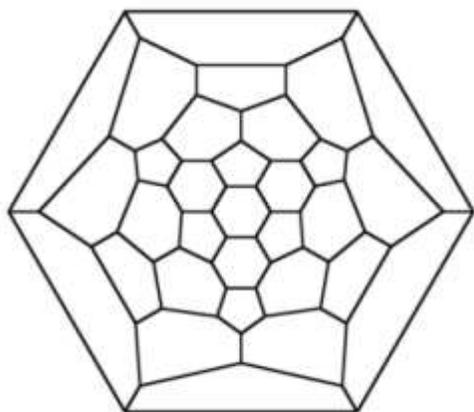
$$\Delta V_m = 4.52 \cdot 10^{-4} - 6.39 \cdot 10^{-4} = -1.87 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$$

$$\text{Из уравнения Клапейрона } \ln(T_2/T_1) = (p_2 - p_1) \cdot \Delta V_m / \Delta_{\text{ф.п.}} H =$$

$$= -14 \cdot 101325 \cdot 1.87 \cdot 10^{-4} / 7000 = -0.0379$$

$$T_2 = T_1 \cdot 0.962 = 250 \text{ К}$$

$$T_{\text{ф.п.}} = 250 \text{ К}$$



C₆₀ в проекции Шлегеля

3. Теорема Эйлера связывает число вершин, ребер и граней выпуклого многогранника следующим уравнением:

$$V - P + \Gamma = 2$$

а) Используя данную теорему, рассчитайте число связей С-С в фуллерене C₆₀.

б) Определите энергию связи С-С в C₆₀. Вам могут пригодиться следующие данные: $\Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}) = 716.7 \text{ кДж/моль}$, зависимость давления пара фуллерена имеет

$$\text{следующий вид: } \lg\left(\frac{P}{\text{Па}}\right) = \frac{-9777}{T} + 11.58 .$$

в) Оцените порядок связи С-С в фуллерене, если энергия типичной одинарной связи С-С равна

348 кДж/моль, а двойной — 612 кДж/моль.

$$\text{а) } \Gamma = 12 + 20 = 32, P = 60 + 32 - 2 = 90$$

$$\text{б) Из уравнения давления пара: } \Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}_{60}) = 9777 \cdot 8.314 \cdot 2.303 = 187.2 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{св}} = (60 \cdot \Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}) - \Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}_{60}) - \Delta_f H^0(298.15, \text{C}_{60})) / 90 = 449 \text{ кДж/моль}$$

в) $n = (449 - 348) / (612 - 348) = 1.38$, что хорошо соответствует соотношению двойных и одинарных связей с небольшим вкладом сопряжения

$$N(\text{C-C}) = 90$$

$$E(\text{C-C}) = 187.2$$

$$\text{Порядок связи} = 1.38$$

4. Для реакции образования фуллерена $60 \text{ C}(\text{г}) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{г})$ $\Delta_r S^0(298.15) = -8.95$ кДж/(моль·К), а для твердофазной реакции $60 \text{ C}(\text{тв}) \rightarrow \text{C}_{60}(\text{тв})$ $\Delta_r H^0(298.15) = 2422$ кДж/моль, $\Delta_r S^0(298.15) = 81$ Дж/(моль·К). Пренебрегая температурной зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$, определите область температур, в которой фуллерен C_{60} стабилен. На основании полученных данных объясните, почему синтез фуллеренов ведется при высоких (≈ 2000 — 3000 К) температурах.

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(298.15, \text{C}_{60}, \text{тв}) + \Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}_{60}) - 60 \cdot \Delta_{\text{subl}} H^0(298.15, \text{C}) = -40400 \text{ кДж/моль}$$

$$T_{\text{верх}} = \Delta_r H^0(\text{газофазн.}) / \Delta_r S^0(\text{газофазн.}) = 40400 / 8.95 = 4500 \text{ К}$$

$$T_{\text{нижн}} = \Delta_r H^0(\text{твёрдофазн.}) / \Delta_r S^0(\text{твёрдофазн.}) = 2422000 / 81 \approx 30000 \text{ К}$$

Т.о. твердый фуллерен практически при любых температурах метастабилен и для его получения необходимо перемещаться в область высоких температур. Разложение при низких температурах сдерживается кинетическими факторами.

$$T_{\text{субл C}} < T < 4500 \text{ К}$$