

Задача 1. Термодинамика

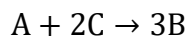
Основной задачей химической термодинамики является предсказание возможности самопроизвольного протекания химического процесса. Для оценки самопроизвольности химического процесса рассчитываются изменения в ходе реакций так называемых функций состояния химической системы. Функции состояния зависят только от начального и конечного состояния системы и не зависят от способа, которым осуществлен переход между двумя такими состояниями. Наиболее важной в прикладном смысле функцией состояния, используемой в качестве критерия самопроизвольности процесса при постоянных температуре и давлении является энергия Гиббса (G). Если изменение энергии Гиббса для химической реакции ($\Delta_r G_T^0$) при данной температуре (не обязательно 298 К) меньше 0, то такая реакция принципиально может протекать при данных условиях. Если $\Delta_r G_T^0 > 0$, то такая реакция не может протекать при данных условиях.

Важный момент: Кругочек в верхнем правом углу от буквы G обозначает стандартное состояние. В стандартном состоянии активности всех участников реакции равны 1. Активность – это параметр, связанный с концентрацией или давлением участника процесса. В этой задаче мы будем рассчитывать только стандартные изменения функций состояния, т.е. не будем учитывать влияние концентраций на самопроизвольность процесса. Усложнить задачу таким образом мы попробуем в ходе следующих этапов дистанционной школы.

Рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса при данной температуре можно зная стандартное изменение энтальпии химической реакции $\Delta_r H_T^0$ и стандартное изменение энтропии $\Delta_r S_T^0$. Изменение энтальпии соответствует тепловому эффекту процесса, протекающего при постоянной температуре и давлении. Изменение энтропии – функция состояния, связанная с необратимыми потерями теплоты.

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0$$

Рассмотрим реакцию, в которой 1 моль вещества А реагирует с 2 молями вещества С и образуется 3 моля вещества В.



Стандартные тепловые эффекты образования веществ А, В и С при 298 К приведены в таблице ниже:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
А	–152,9	238,3	36,7
В	–250,7	234,5	25,5
С	–311,1	211,6	29,0

Стандартное изменение энтальпии химической реакции при данной температуре рассчитывается как разность между суммами стандартных энтальпий образования продуктов и исходных веществ при этой температуре, участвующих в реакции:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{продукты}) - \sum_j \nu_j \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{исходные})$$

где ν_i и ν_j – коэффициенты перед продуктами и исходными веществами, соответственно.

Похожим образом рассчитывается и изменение стандартной энтропии химической реакции.

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i S_{298}^{\circ}(\text{продукты}) - \sum_j \nu_j S_{298}^{\circ}(\text{исходные})$$

1. Определите стандартное изменение энтальпии рассматриваемой реакции при 298 K ($\Delta_r H_{298}^{\circ}$).

- A) 213 кДж·моль⁻¹
- B) 23.0 кДж·моль⁻¹
- C) -279 кДж·моль⁻¹
- D) -135 кДж·моль⁻¹
- E) -23.0 кДж·моль⁻¹

2. Определите стандартное изменение энтропии рассматриваемой реакции при 298 K ($\Delta_r S_{298}^{\circ}$).

- A) 42.0 Дж·моль⁻¹·K⁻¹
- B) -215 Дж·моль⁻¹·K⁻¹
- C) -72.5 Дж·моль⁻¹·K⁻¹
- D) 15.3 Дж·моль⁻¹·K⁻¹
- E) -42.0 Дж·моль⁻¹·K⁻¹

3. Определите стандартное изменение энергии Гиббса рассматриваемой реакции при 298 K ($\Delta_r G_{298}^{\circ}$).

- A) 10.5 кДж·моль⁻¹
- B) 277 кДж·моль⁻¹
- C) -257 кДж·моль⁻¹
- D) -138 кДж·моль⁻¹
- E) -10.5 кДж·моль⁻¹

4. Будет ли данная реакция самопроизвольной при 298 K?

- A) да
- B) нет**

Стандартная энтальпия образования и стандартная энтропия зависят от температуры. Таким образом от температуры будут зависеть и стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции. Эти зависимости можно выразить в виде следующих уравнений:

$$\Delta_r H^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT$$

$$\Delta_r S^{\circ}_T = \Delta_r S^{\circ}_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT$$

Уравнения выше справедливы для случая, когда теплоемкость зависит от температуры. Практиковать операции интегрирования мы обязательно попробуем немного позже в ходе нашей дистанционной школы. Пока предположим, что теплоемкости не зависят от температуры. В таком случае формулы выше можно упростить:

$$\Delta_r H^{\circ}_T = \Delta_r H^{\circ}_{298} + \Delta_r C_p (T - 298)$$

$$\Delta_r S^{\circ}_T = \Delta_r S^{\circ}_{298} + \Delta_r C_p \ln \frac{T}{298}$$

5. Определите изменение теплоемкости в рассматриваемой реакции ($\Delta_r C_p$).

- A) $-40.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- B) $-0.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- C) $-25.9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- D) $-18.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- E) $18.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

6. Определите стандартное изменение энтальпии рассматриваемой реакции при 800 K ($\Delta_r H^{\circ}_{800}$).

- A) $32.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
- B) $193 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
- C) $-279 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
- D) $13.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
- E) $-148 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

7. Определите стандартное изменение энтропии рассматриваемой реакции при 800 K ($\Delta_r S^{\circ}_{800}$).

- A) $-255 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- B) $-73.2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- C) $-9.10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- D) $24.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- E) $9.18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

8. Определите стандартное изменение энергии Гиббса рассматриваемой реакции при 800 K ($\Delta_r G^{\circ}_{800}$).

A) $397 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

B) $-5.36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

C) $6.70 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

D) $-220 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

E) $7127 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

9. Будет ли данная реакция самопроизвольной при 800 K ?

A) да

B) нет

Задача 2. Кинетика

В химической термодинамике рассматривается только принципиальная возможность протекания химических процессов. В равновесной химической термодинамике отсутствует время и, как следствие, никак не обсуждается то, с какой скоростью будет протекать процесс, возможность или невозможность которого мы доказали. Описанием скорости химических процессов занимается химическая кинетика.

Для простейшей химической реакции превращения А в В, протекающей в растворе



скорость прямой реакции (v) равна произведению некоторой константы скорости реакции k на равновесную концентрацию вещества А – $[A]$ в объеме в моль/л, возведенной в некоторую степень n , которая называется порядком реакции:

$$v = k[A]^n$$

По определению, скорость химической реакции равна количеству вещества, прореагировавшего в единице объема за единицу времени.

10. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?

- A) моль $\cdot$ с⁻¹
- B) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л⁻¹
- C) моль $\cdot$ с $\cdot$ л
- D) моль $\cdot$ с $\cdot$ л⁻¹
- E) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л

Константа скорости химической реакции численно равна скорости химической реакции при концентрациях всех участвующих веществ равных 1 моль/л. Для того, чтобы размерность произведения константы скорости на $[A]^n$ соответствовала размерности скорости химической реакции, определенной в пункте 1, константа скорости должна иметь некую размерность. Определите зависит ли размерность константы скорости химической реакции от величины n и выясните эту размерность для разных значений порядка реакции n (1, 2, 3).

11. Какую размерность имеет константа скорости химической реакции при $n = 0$?

- A) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л⁻¹
- B) с⁻¹
- C) л $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ моль⁻¹
- D) л² $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ моль⁻²
- E) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л

12. Какую размерность имеет константа скорости химической реакции при $n = 1$?

- A) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л⁻¹
- B) с⁻¹
- C) л $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ моль⁻¹
- D) л² $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ моль⁻²
- E) моль $\cdot$ с⁻¹ $\cdot$ л

13. Какую размерность имеет константа скорости химической реакции при $n = 2$?

- A) $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$
- B) с^{-1}
- C) $\text{л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
- D) $\text{л}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$
- E) $\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{л}$

Кинетику реакций изучают, определяя концентрации участвующих в реакции веществ в разное время, засекаемое от начала реакции. В таблице ниже приведены значения концентраций вещества А перед началом реакции ($t = 0$) и спустя 1 секунду после начала реакции, 60 секунд, 120 секунд и 180 секунд.

$t, \text{с}$	0	1	60	120	180
$[A], \text{моль/л}$	0,5	0,494	0,243	0,118	0,0577

Предположим, что исследуемая реакция – реакция первого порядка ($n = 1$). Мгновенной скоростью реакции называется скорость реакции в начале процесса, рассчитанная на минимальный доступный интервал времени.

14. Определите мгновенную скорость реакции в единицах, которые вы определили в п. 1.

- A) $4.28 \cdot 10^{-3}$
- B) $1.00 \cdot 10^{-4\text{м}}$
- C) 0.36
- D) $6.00 \cdot 10^{-3}$**
- E) 0.257

15. Определите константу скорости реакции.

- A) $6.00 \cdot 10^{-3}$
- B) $4.80 \cdot 10^{-2}$
- C) $1.20 \cdot 10^{-2}$**
- D) $2.40 \cdot 10^{-2}$
- E) $2.00 \cdot 10^{-4}$

16. Определите скорость реакции на 2-ой минуте процесса.

- A) $5.93 \cdot 10^{-3}$
- B) $1.42 \cdot 10^{-3}$**
- C) $5.83 \cdot 10^{-3}$
- D) $2.83 \cdot 10^{-3}$
- E) $7.08 \cdot 10^{-4}$

17. Определите среднюю скорость реакции за 3 минуты процесса.

- A) $4.28 \cdot 10^{-3}$

В) $3.18 \cdot 10^{-3}$

С) $2.46 \cdot 10^{-3}$

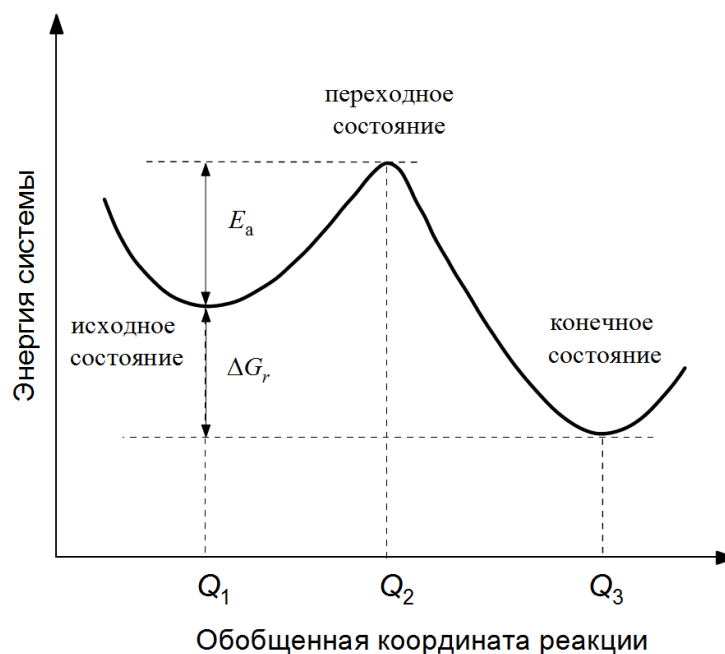
Д) 0.147

Е) 0.191

Константа скорости химической реакции зависит от множества параметров, включая химическую природу веществ, вступающих в реакцию и температуру. Температурная зависимость константы скорости химической реакции выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, часто имеющий статистическую природу, E_a – энергия активации процесса. Химический процесс – это переход реакционной системы из исходного в конечное состояние. Часто этот процесс не происходит мгновенно, а через образование высокоэнергетического переходного состояния. Энергия активации – это разница между энергиями переходного состояния и исходного состояния. Графически это изображено ниже на рисунке зависимости энергии системы от обобщенной координаты реакции.



Обобщенной координатой реакции называют совокупность параметров системы (межатомных расстояний, частот колебаний связи, чисел сольватации и т.д.), которая на рисунке ниже равна Q_1 для системы в исходном состоянии, Q_2 для системы в переходном состоянии и Q_3 для системы в конечном состоянии. Разница между энергиями конечного и исходного состояния, соответственно равна тепловому эффекту реакции.

Экспериментально установлено, что константа скорости какой-то другой (не из предыдущих пунктов) реакции при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $1.33 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$, а при температуре $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ она равна $2.17 \cdot 10^{-4}\text{ с}^{-1}$.

18. Определите энергию активации реакции.

А) -11.5 кДж/моль

В) 229 Дж/моль

С) 19.3 кДж/моль

Д) –19.3 кДж/моль

Е) –229 Дж/моль

Задача 3. Неорганика

Как известно химические свойства химических элементов одной группы периодической системы Менделеева

19. Выберите верные продукты реакции лития, натрия и калия (порядок важен!) с водородом:

- A) Li_2H , NaH , KH_2
- B) LiH , NaH , KH
- C) LiH , NaH_2 , KH_2
- D) Li_2H , Na_2H , KH
- E) Li_2H , Na_2H , KH_2

20. Выберите верные продукты реакции лития, натрия и калия (порядок важен!) с кислородом:

- A) Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_2
- B) Li_2O , Na_2O , K_2O
- C) Li_2O , Na_2O_2 , KO_2
- D) Li_2O_2 , Na_2O , KO_2
- E) Li_2O , NaO_2 , KO_2

21. Выберите верные продукты реакции лития, натрия и калия (порядок важен!) с азотом:

- A) щелочные металлы не реагируют с азотом;
- B) Li_3N , Na_3N , K_3N
- C) Li_3N , Na не реагирует с N_2 , K не реагирует с N_2 ;
- D) Li_3N , Na_3N , K не реагирует с N_2 ;
- E) Li не реагирует с азотом, Na_3N , K_3N

Щелочные металлы могут реагировать с газообразным и жидким аммиаком. В первом случае каждый раз образуется сильное основание, которое может быть использовано в органическом синтезе. В реакции с жидким аммиаком вне зависимости от использованного металла образуется раствор с интенсивной синей окраской.

22. Выберите верные продукты реакции лития, натрия и калия (порядок важен!) с газообразным NH_3 :

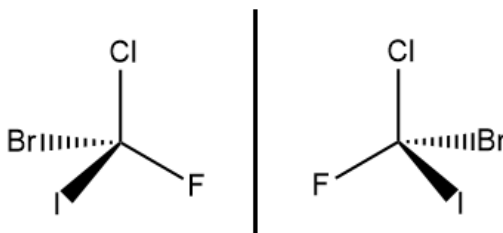
- A) Li_3N , Na_2NH , KNH_2 ;
- B) Li_2NH , Na_2NH , K_2NH ;
- C) Li_2NH , NaNH_2 , KNH_2 ;
- D) Li_2NH , Na_2NH , K_2NH ;
- E) Li_3N , Na_3N , K_3N ;

23. Выберите верные продукты реакции лития, натрия и калия (порядок важен!) с жидким NH_3 , которые отвечают за синюю окраску каждого раствора.

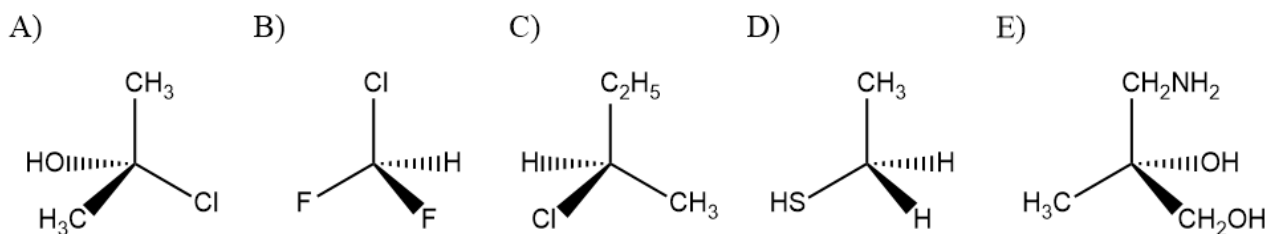
- A) Li_2O , Na_2O_2 , K_2O_2
- B) Li_3N , Na_3N , K_3N ;
- C) Li_2NH , NaNH_2 , KNH_2 ;
- D) $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4]^+$, $[\text{K}(\text{NH}_3)_6]^+$;
- E) $e^- \cdot n\text{NH}_3$, $e^- \cdot n\text{NH}_3$, $e^- \cdot n\text{NH}_3$;

Задача 4. Стереохимия

Важную роль в биологической активности органических веществ является их оптическая активность. **Оптическая активность** – это способность соединений вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через него оптического излучения. Оптически активные вещества встречаются в виде пар оптических антиподов - изомеров, физические и химические свойства которых в обычных условиях одинаковы, за исключением одного - знака вращения плоскости поляризации. Оптическая изомерия появляется тогда, когда в молекуле присутствует **асимметрический атом углерода**; так называют атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Возможны два тетраэдрических расположения заместителей вокруг асимметрического атома. Обе пространственные формы нельзя совместить никаким вращением; одна из них является зеркальным изображением другой:



24. Определите, какие из предложенных ниже соединений проявляют оптическую активность



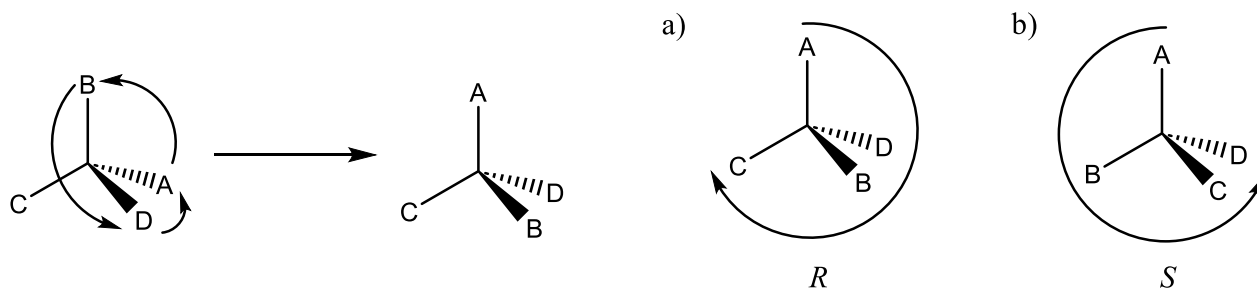
Рассмотренный ранее вид изомерии называют **оптической изомерией, зеркальной изомерией или энантиомерией**. Обе зеркальные формы составляют пару оптических антиподов или **энантиомеров**.

Существует несколько видов номенклатуры энантиомеров. Наиболее широко используемой из них, является номенклатура по абсолютной конфигурации **или R/S-номенклатура**. Данный вид номенклатуры основывается на присвоении хиральному атому углерода обозначения R или S на основании взаимного расположения четырёх связанных с ним заместителей. При этом для каждого из заместителей определяют старшинство в соответствии с правилами Кана – Ингольда – Прелога ($A > B > C > D$).

Старшинство заместителя определяется по атомному номеру элемента связанного с асимметричным атомом углерода. Чем выше атомный номер - тем старше заместитель. Если атомные номера совпадают, то алгоритм продолжают дальше по цепи заместителя. Примечание: в номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога есть некоторые нюансы, касающиеся оценки старшинства заместителей, содержащих кратные связи, изотопы атомов, циклические фрагменты, первичные, вторичные и третичные атомы углерода; мы настоятельно

рекомендуем вам ознакомиться с этой темой подробнее в рекомендованной литературе углубленного уровня, например, "Органическая химия" под. ред. Травня В.Ф.

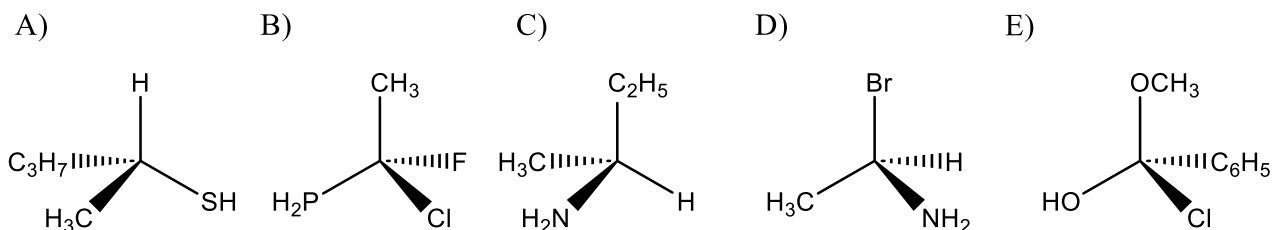
Затем молекулу ориентируют так, чтобы младший заместитель был направлен в сторону от наблюдателя (изображается штрихованной клиновидной связью), и устанавливают направление падения старшинства остальных трёх заместителей. Если старшинство уменьшается по часовой стрелке, то конфигурацию атома углерода обозначают R, в противном случае конфигурацию обозначают S:



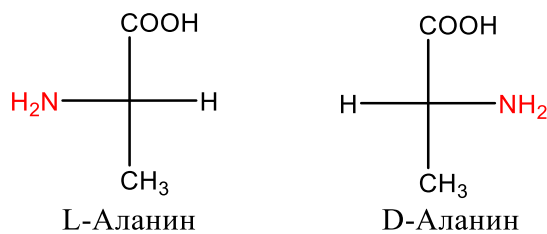
25. Из предложенного списка заместителей определите тот, который будет старшим по правилам Кана – Ингольда – Прелога.

- A) -F B) -CH₃ C) -H D) Cl E) -OH

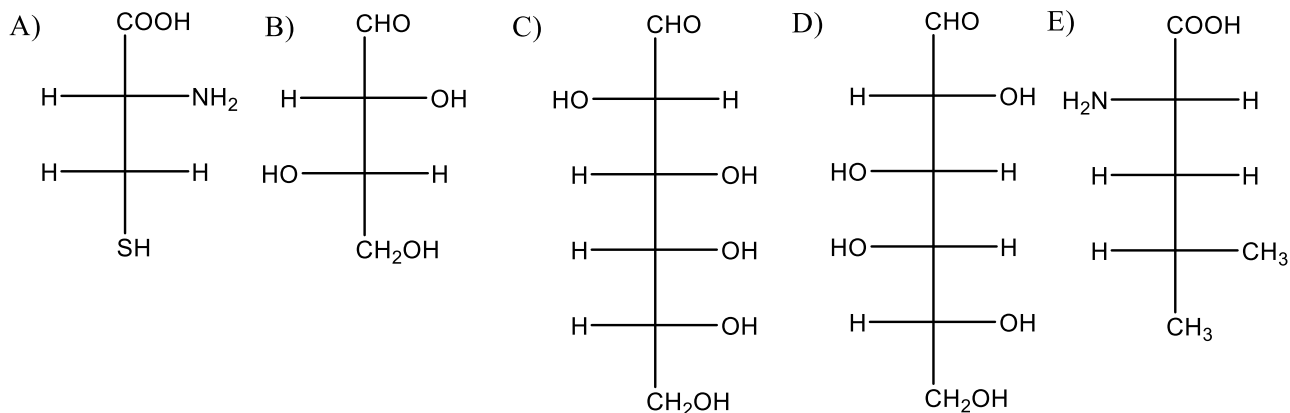
26. Из предложенного списка веществ определите те, которые имеют R-конфигурацию.



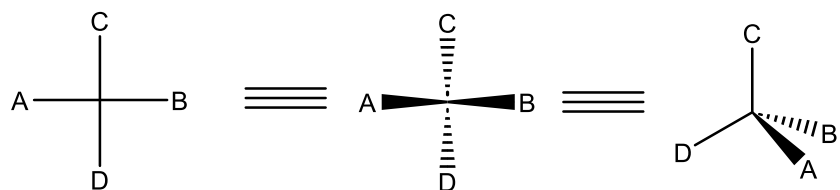
Помимо ранее описанной номенклатуры (по абсолютной конфигурации) также существует и номенклатура по относительной конфигурации (D,L-номенклатура). D/L-номенклатура была введена Э. Фишером для описания относительной конфигурации моносахаридов. Она основана на конфигурации глицеринового альдегида, существующего в виде двух энантиомеров, из которых путём последовательных реакций наращивания углеродной цепи можно получить производные моносахариды. В настоящее время современные методы установления структуры соединений позволяют характеризовать конфигурацию моносахаридов, не сравнивая их с глицериновым альдегидом. Однако, D/L-номенклатура традиционно сохраняется в названиях сахаров и аминокислот. Обозначения D или L связаны с расположением функциональной группы (гидроксильной для сахаров и аминогруппы для аминокислот) нижнего стереоцентра в проекции Фишера для данного соединения. Если функциональная группа располагается слева от углеродного скелета, то такой энантиомер обозначают символом L, если же она располагается справа, то это D-энантиомер.



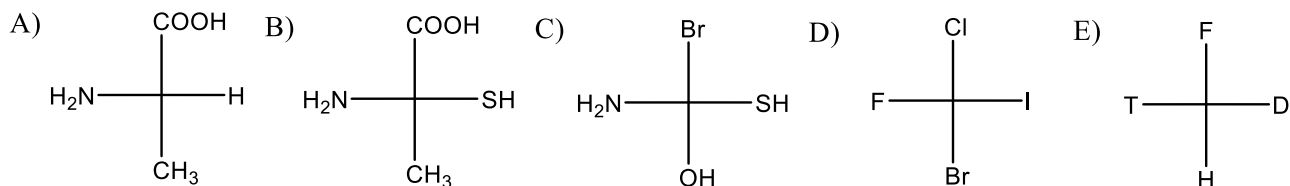
27. Из предложенного списка веществ определите те, которые имеют D-конфигурацию



Из проекционной формулы Фишера возможен переход к пространственной формы молекулы. Для этого необходимо горизонтальные связи изобразить направленными в сторону наблюдателя (жирными клиньями), а вертикальные – уходящими за плоскость изображения (штрихованные клинья). Далее можно изобразить молекулу в любом пространственном представлении.



28. Из предложенного списка веществ определите те, которые имеют S-конфигурацию.

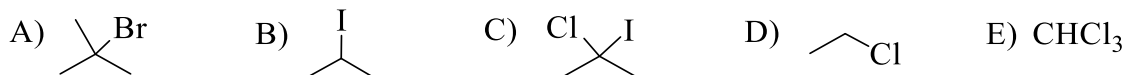


Задача 5. Галогеналканы

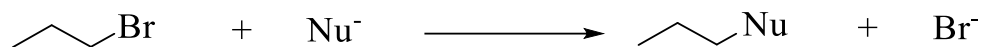
Галогеналканы - производные алканов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода атомами галогенов – фтора, хлора, брома, иода.

В зависимости от типа атома углерода, связанного с галогеном, галогеналканы классифицируют как первичные, вторичные и третичные; по числу атомов галогена в молекуле различают моно-, ди- и полигалогенпроизводные.

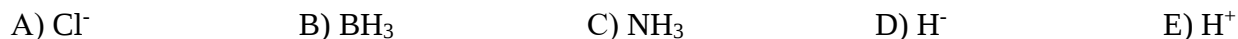
29. Какие из приведенных ниже галогеналканов являются вторичными:



Галогеналканы вступают в реакции с разнообразными нуклеофилами. В этих процессах нуклеофил присоединяется к атому углерода, связанному с галогеном, а атом галогена выступает как уходящая группа. Суммарно происходит замещение атома галогена нуклеофилом. В качестве нуклеофилов могут выступать как ионы, так и нейтральные молекулы.

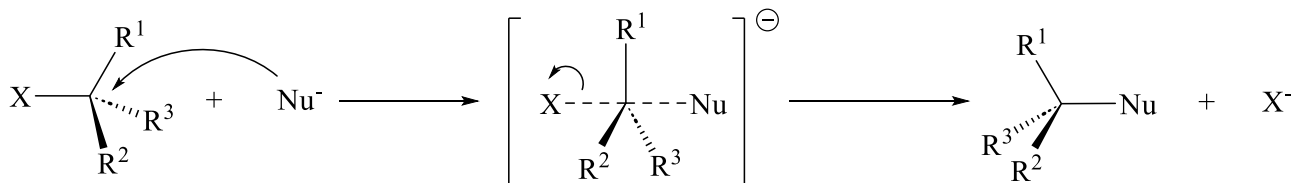


30. Из предложенного списка выберите нуклеофилы.

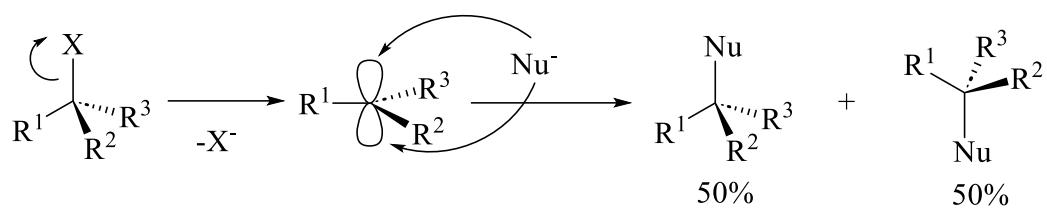


Все эти реакции протекают преимущественно по двум механизмам: $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$. Оба приводят к одному и тому же продукту с точки зрения структуры, но имеют некоторые кинетические и стереохимические отличия.

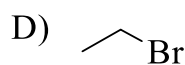
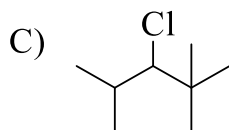
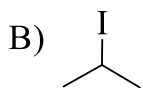
Механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ характерен для первичных галогеналканов и менее для вторичных, поскольку его протеканию мешают различные стерические препятствия, имеющиеся в сильно замещенных галогеналканах. Согласно механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, реакция нуклеофильного замещения протекает в одну стадию, нуклеофил образует связь с атомом углерода при одновременном разрыве связи с уходящей группой. Если в исходном галогениде атом галогена был связан с хиральным атомом углерода, то в ходе реакции происходит обращение конфигурации.



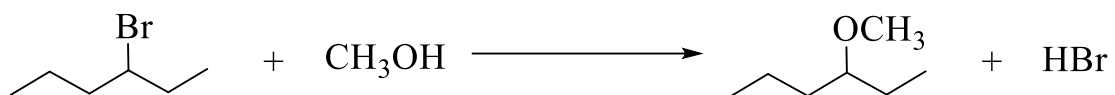
Механизм $\text{S}_{\text{N}}1$ характерен для третичных галогенидов и других галогенидов, которые при отщеплении галогенид-иона дают устойчивые карбокатионы. Вторичные галогениды вступают в эту реакцию медленнее. Согласно механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, реакция нуклеофильного замещения протекает в две стадии: сначала происходит гетеролитический разрыв связи C-X , а затем образовавшийся карбокатион реагирует с нуклеофилом. Если в исходном галогениде атом галогена был связан с хиральным атомом углерода, то в ходе реакции хиральность утрачивается и образуется рацемический продукт.



31. Из предложенного списка галогеналканов выберите те, которые преимущественно вступают в реакцию нуклеофильного замещения по механизму S_N2 :



32. По какому механизму протекает следующая реакция:



A) S_{N1}

B) S_{N2}