

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11 – 1.

Индивидуальная неорганическая соль **A** содержит в своем составе три элемента. Соль **A** хорошо растворима в воде (образовавшийся раствор имеет $\text{pH} \approx 7$), но при стоянии (даже в темноте) или при нагревании раствора происходит гидролиз **A** с образованием белого осадка **B**, сильной двухосновной кислоты **C** и бинарного вещества **D**. Если приготовить водный раствор **D**, из него постепенно выделяется простое газообразное вещество **E**, других продуктов разложения **D** не обнаружено.

Приготовили 100.0 мл водного раствора содержащего 1,0000 г соли **A**, с этим раствором были проведены следующие эксперименты:

- 1) На титрование 10,0 мл раствора **A** потребовалось 8,9 мл 0,0340 М раствора трилона-Б¹.
- 2) 10.0 мл приготовленного раствора **A** прокипятили, затем оттитровали щелочью, на титрование потребовалось $V = 12,4$ мл 0,0492 М раствора NaOH.

Термогравиметрия (ТГ) – метод исследования превращений, происходящих с веществами в процессе нагревания, при этом фиксируется изменение массы вещества в зависимости от температуры. Результаты ТГ-исследования навески **A** массой 1.0000 г приведены ниже:

Температурный интервал, °С	130 - 240	370 - 460
Потеря массы образца, мг	48,6	243,1

Эксперимент проходил в токе N_2 . Навеска выше 500°C представляла собой вещество **B**.

1. Определите вещества **A-E**, ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при гидролизе **A**, при титровании и при термогравиметрии.
3. Предложите способ получения вещества **A**, исходя из **C** и других доступных реагентов.

Задача 11 – 2.

В данной задаче нам предстоит иметь дело с рядом гомологичных солей (будем обозначать их **AX**), различающихся на группу **B** и насчитывающих пять соединений (причем каждое последующее отличается от предыдущего на одну группу **B**, а молекулярная масса

¹ Трилон-Б ($=\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) образует устойчивые комплексы состава 1:1 с ионами многих металлов.

² Трилон Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) образует устойчивые комплексы состава 1:1 с ионами многих металлов.

A5 в 1,836 раза больше молекулярной массы **A1**). Группе **B** в свободном состоянии отвечает токсичный газ **B1** (например, если **B** — CH_2 , то газ – «карбен»).

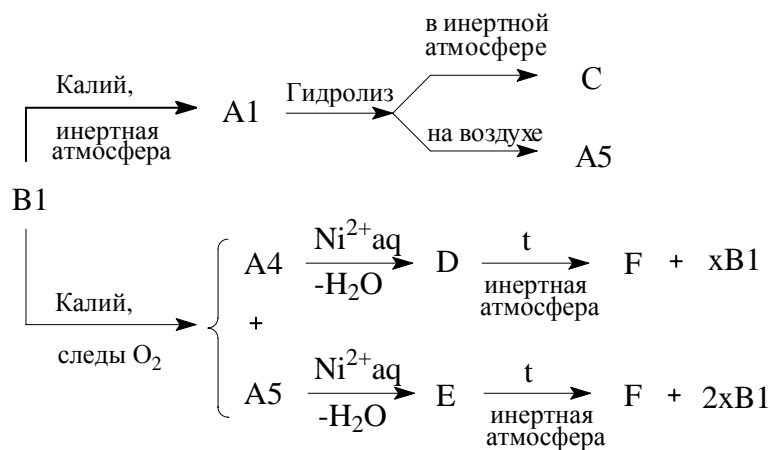
Родоначальник ряда — бесцветная взрывчатая соль **A1** — может быть получена при действии **B1** на металлический калий в инертной атмосфере при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Эта соль неустойчива и при хранении постепенно разлагается. При контролируемом гидролизе **A1** в отсутствие кислорода выделяется органический продукт **C**; при проведении гидролиза на воздухе можно выделить соль **A5** – последний член описываемого ряда гомологов.

Соли **A4** (предпоследний член ряда) и **A5** были синтезированы еще в конце XIX века. Исследователи использовали описанный выше способ (взаимодействие **B1** с металлическим калием при $80\text{ }^\circ\text{C}$), но реакцию проводили в присутствии следов кислорода. Соли **A4** и **A5** (темно-красные, почти черные, кристаллы) устойчивы на воздухе, негигроскопичны, хорошо растворяются в воде (без разложения) с образованием красно-оранжевых растворов. В водных растворах эти соли медленно окисляются кислородом воздуха, что приводит к постепенному выделению газа **B1**.

При взаимодействии водных растворов солей двухвалентного никеля с водными растворами солей **A4** и **A5** выделяются черные осадки гидратов солей: $\text{D}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{E}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Термическое разложение безводных **D** и **E** в закрытом сосуде в инертных условиях в обоих случаях приводит к образованию чрезвычайно ядовитой горючей жидкости **F** и выделению газа **B1**, причем во втором случае газа выделяется ровно в два раза больше (если пересчитать на одинаковые мольные количества исходных безводных солей). Встречным синтезом **F** можно получить пропусканием **B1** над мелкоизмельченным никелем при нормальных условиях (н.у., $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм).

Соли **A2** и **A3** (соответственно второй и третий член ряда) были синтезированы на 160 лет позже гомологов **A4** и **A5** по методикам, в корне отличающихся от описанных в задаче для получения **A4** и **A5**, и потому подробно на них останавливаться не будем, отметим лишь, что они устойчивы в твердом состоянии и медленно разлагаются в растворах.

Анионы солей **A1-A5** обладают высокой симметрией, притом анионы **A2-A5** проявляют ароматические свойства, что отражается в повышенной устойчивости соответствующих анионов, а в случае аниона **A2** расчетные методы указывают еще и на высокую энергию резонанса. Соль **A1**, не обладающая ароматичностью, значительно менее стабильна, чем ее высшие гомологи. Суммируя сказанное, можно составить следующую схему превращений:



1. Определите состав соединений **A1–A5** и изобразите структурные формулы их анионов.
2. Установите вещества **B1, C, D, E** и **F**, приведите схемы упомянутых в задаче реакций.
3. Приведите тривиальные названия веществ **B1** и **C**, а для **A2, A3, A4** и **A5** укажите тривиальные названия кислот, порождающих соответствующие соли.

Задача 11 – 3.

Газ **X** реагирует с нейтральными водными растворами сульфида, иодида, сульфита и нитрита калия, а также с порошкообразным серебром, причем во всех случаях объем газа после реакции равен исходному. При пропускании газа **X** через раствор *транс*-гексена-2 в гексане объем газа уменьшается на 8 %, а при пропускании над нагретой порошкообразной медью газ **X** поглощается полностью. (Растворимость газов в жидкостях пренебречь).

1. Что представляет собой газ **X**? Рассчитайте плотность газа **X** в г/л при н.у.
2. Как можно получить газ **X**?
3. Напишите уравнения реакций газа **X** с указанными солями калия, серебром, *транс*-гексеном-2 и порошкообразной медью.
4. Через раствор *транс*-гексена-2 в гексане пропустили газ **X**, а затем обработали водой. Сколько соединений может образоваться в растворе после окончания реакции? Изобразите их структурные формулы.

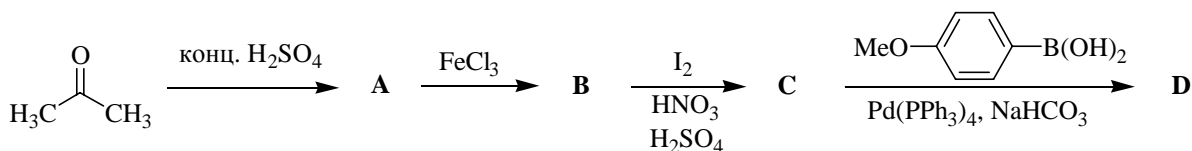
Задача 11 – 4.

Образование связи углерод-углерод является наиболее важной реакцией в органической химии. Для образования связи C-C между двумя ароматическими фрагментами используют реакции кросс-сочетания, в которых арилгалогенид ArY в присутствии комплексов

палладия реагирует с соединениями типа Ar'-M, где M = MgX, ZnX, SnX₃, B(OR)₂, причем реакционная способность арилгалогенидов увеличивается с уменьшением энергии связи Ar-Y.

1. Фенилборная кислота реагирует с 1-бром-3-иод-5-хлорбензолом в присутствии Pd(PPh₃)₄ и NaHCO₃, образуя продукты кросс-сочетания. Напишите структурные формулы продуктов реакции, если реагенты взяты в соотношении: а) 1 : 1; б) 2 : 1.

2. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



если известно, что спектр ПМР соединения **D** содержит сигналы при 7,1, 7,0, 3,9, 1,75 и 1,7 м.д. в соотношении 1 : 1 : 1,5 : 0,75 : 1,5.

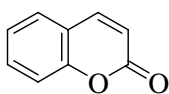
3. Соединение **D** кристаллизуется из этанола в виде сольвата, содержащего 12,27% кислорода. Установите формулу этого сольвата.

Задача 11 – 5.

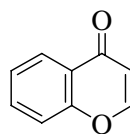
«Доктор медленно налил несколько капель лимонада из графина в чашку, и в ту же секунду сироп на дне чашки помутнел; сначала он сделался синим, как сапфир, потом стал опаловым, а из опалового – изумрудным...»

А. Дюма «Граф Монте-Кристо»

В растительной природе широко распространены производные пирана (шестичленного цикла, содержащего атом кислорода). Так, многие сахара существуют в циклической пиранозной форме; большое значение имеют также производные бензопиранов: кумарин (1-бензопиран-2(2H)-он), хромон (1-бензопиран-4(4H)-он) и их аналоги.

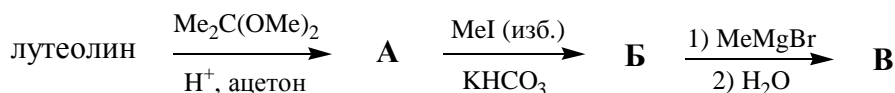


кумарин



хромон

Но чаще всего встречаются производные флавона (флавоноиды) — растительные пигменты, отвечающие за окраску цветков растений, а также входящие в состав их листьев, корней и т. д. Флавоноиды проявляют широкий спектр биологической активности: они являются антиоксидантами, защищают растения от коротковолнового УФ излучения, используются как гепатопротекторы, желчегонные, диуретические и другие средства. Один из **флавоноидов** — лутеолин (2-(3,4-дигидроксифенил)-5,7-дигидрокси-4H-1-бензопиран-4-он) — выступил в качестве исходного вещества для осуществления приведенных ниже превращений:



Соединение **В** представляет собой вещество желтого цвета. При добавлении 20 % серной кислоты цвет раствора быстро изменяется на красный, а при последующей обработке избытком водной щелочи окраска раствора становится синей (почти по А. Дюма).

1. Напишите структурную формулу лутеолина.
2. Расшифруйте приведенную схему превращения лутеолина в **В**.
3. Объясните изменение окраски раствора при добавлении кислоты и щелочи, подтверждая свои аргументы химическими формулами.
4. Будет ли наблюдаться такое же изменение окраски при подкислении и подщелачивании раствора соединения (аналогичного веществу **В**), полученного в результате обработки лутеолина избытком метилиодида и метилмагнийбромидом (т.е. опуская стадию, ведущую к веществу А)? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Задача 11 – 6.

ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

*Природа стремится к максимуму энтропии,
человек – к максимуму информации.*

Энтропия и информация – две фундаментальные величины, определяющие направление времени («стрелу времени»). Во всех необратимых процессах, в том числе и в химических реакциях, энтропия Вселенной возрастает. Это достигается ценой уменьшения информации. Информацию о системе можно определить как разность между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой она обладает в момент получения информации. Поэтому чем больше энтропия системы, тем меньше в ней информации. Напротив, любые процессы упорядочения и образования новых структур приводят к появлению информации и уменьшению энтропии и поэтому не могут быть самопроизвольными.

Энтропию любой системы можно рассчитать с помощью формулы Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

где W – число возможных микросостояний системы, $k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана. Энтропию измеряют в энтропийных единицах (э.е.): 1 э.е. = 1 кал/К = 4,18 Дж/К.

Единица информации – бит. Утверждение о том, что система находится в конкретном микросостоянии, содержит

$$I = -\log_2 p$$

битов информации, где p – вероятность этого состояния.

1. Считая, что все микросостояния в любой термодинамической системе равновероятны ($p = 1 / W$), определите, какому числу битов соответствует 1 э.е.

2. При достижении максимальной энтропии Вселенной наступит «тепловая смерть» и необратимые процессы прекратятся. Оцените значение энтропии Вселенной (в э.е.) в этом состоянии. Примите, что Вселенная содержит 10^{80} одинаковых частиц, а число микросостояний равно числу перестановок этих частиц. Чему будет равна информация о Вселенной?

3. Появление жизни на Земле сопровождалось увеличением информации и было возможно только за счет притока энтропии извне. Оцените скорость роста энтропии Земли (э.е./с), если плотность потока солнечной энергии на единицу земной поверхности составляет 10^3 Вт/м². Среднюю температуру Земли примите равной 0 °С. Изменение энтропии связано с количеством теплоты Q соотношением: $\Delta S = Q / T$.

4. Уменьшение энтропии при упорядочении или самоорганизации может быть компенсировано ее увеличением за счет сопряженных химических реакций. Рассчитайте изменение энтропии при фотосинтезе и при полном окислении глюкозы (в э.е. на моль глюкозы).

Вещество	S , Дж/(моль·К)
O ₂	205
H ₂ O(ж)	70
CO ₂	214
C ₆ H ₁₂ O ₆	212

5. Тело человека содержит 10^{13} одинаковых клеток. Какая информация (в бит) необходима для создания тела из клеток и насколько (в э.е.) при этом уменьшается энтропия? Сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

6. Организм взрослого человека содержит 150 г ДНК. Считая, что средняя молекулярная масса пары нуклеотидов равна 600 а.е.м. (Да) и что каждая пара может находиться в одном из четырех состояний, оцените, сколько битов информации содержит ДНК. Насколько

уменьшается энтропия при образовании ДНК из нуклеотидов и сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

Справочная информация.

$$\ln n! \approx n \ln n - n.$$

Число всевозможных перестановок n одинаковых частиц: $W = n!$.

$$\ln x = \log_2 x \cdot \ln 2 \approx 0,7 \log_2 x$$

Поверхность сферы радиуса R равна $4\pi R^2$. Радиус Земли 6400 км.