

Задания первого теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования не оценивается!

Десятый класс

Задача 10-1

Πάντα γεωμετρεῖ
Платон

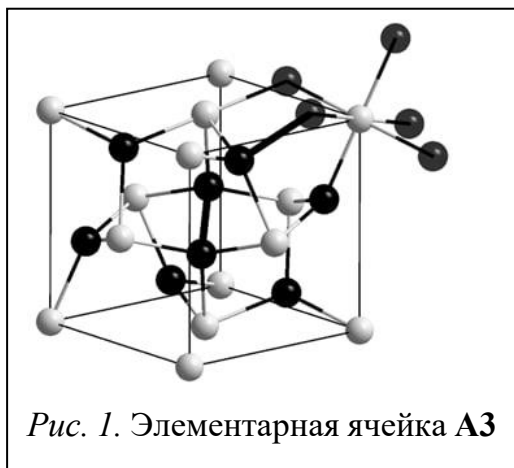


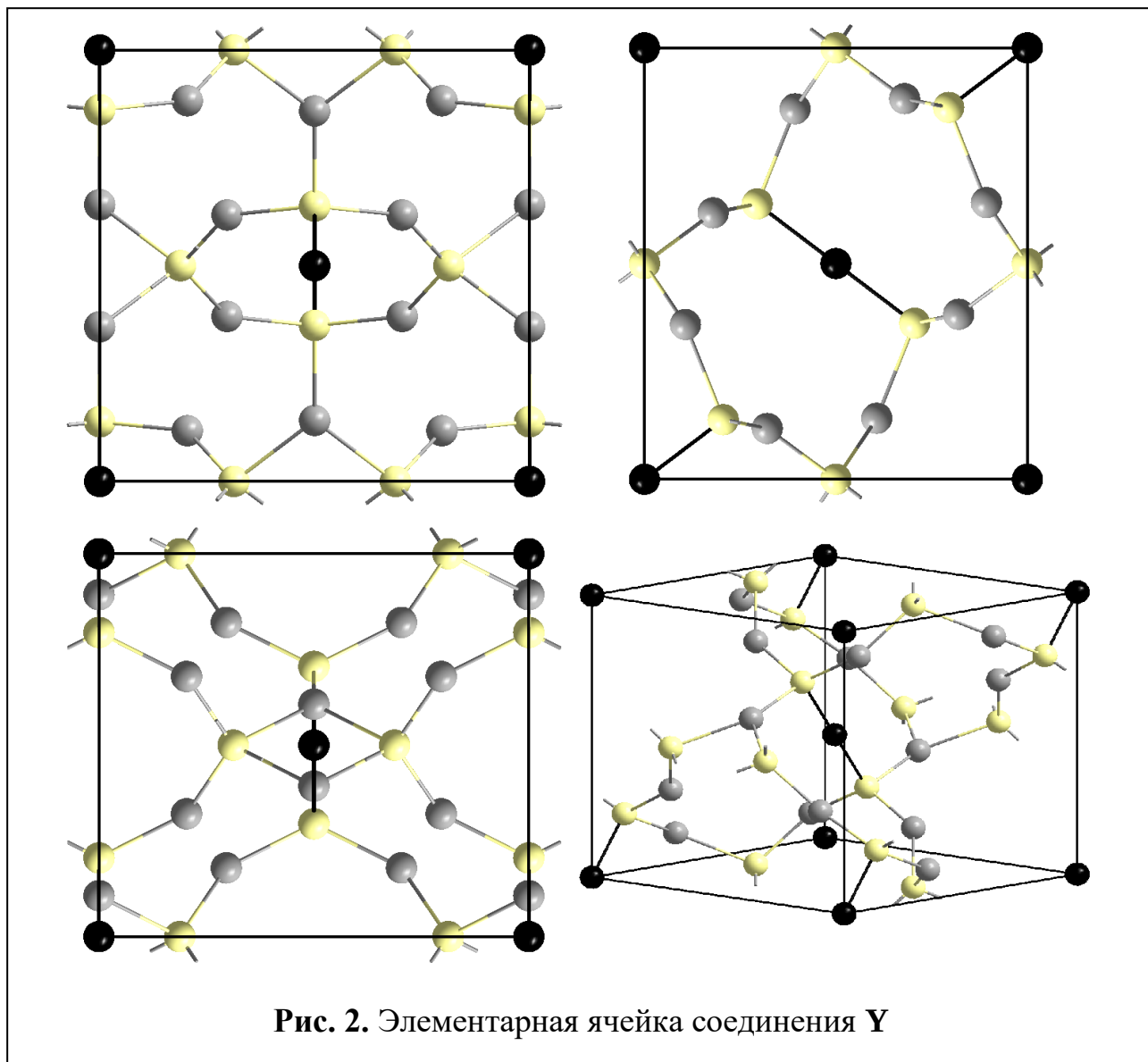
Рис. 1. Элементарная ячейка АЗ

Элементы **А** и **Э** входят в одну группу периодической таблицы Д.И. Менделеева и находятся в соседних клетках. Они образуют бинарные соединения: **АЗ** имеет структуру пирита (рис. 1). Его получают по реакции в алмазной наковальне при 134 ГПа и температуре выше 2000 К ($\rho = 6.13 \text{ г/см}^3$,

$a = 3.996 \text{ \AA}$); **А4** нерастворим в воде, в зависимости от давления существует в α , β и γ -формах, в пиротехнических смесях может заменить простое вещество **Э**, т.к. устойчив во влажном воздухе и окисляется кислородом. Для полного сгорания 1.000 г **А4** (*р-ция 1*) требуется 515.5 мл (н.у.) кислорода.

Бинарное соединение **В1** элемента **Э** имеет молекулярное строение и может выступать в качестве лиганда. В частности, при взаимодействии **В1** с избытком координационного соединения **К1** ($\omega(\text{М}) = 34.38 \%$) при 24 °С выделяется газ **Л1** ($D_{\text{He}} = 7.00$), а после отгонки в вакууме избытка **К1** остается молекулярное вещество **К2** с массовой долей металла $\omega(\text{М}) = 29.69 \%$. **В1** реагирует с избытком кислорода с образованием **В2** (*р-ция 2*), а при взаимодействии **В1** с озоном в хлористом метиле (растворитель) при -78 °С образуется неустойчивое вещество **В3**. Это соединение интересно тем, что при температурах выше -35 °С выделяет синглетный кислород (*р-ция 3*). Соединение **В3** имеет молекулярное строение и все атомы элемента **Э** эквивалентны.

При взаимодействии **В2** и простейшего летучего водородного соединения **А1** элемента **А** при 800 – 900 °С получено соединение **Х** (*р-ция 4*), изоэлектронное и изоструктурное диоксиду кремния, в его состав входят три вида атомов. Если нагревать **Х** в токе **А1** при 850 °С в течение 30 часов, образуется **У** (*р-ция 5*) (рис. 2). ($V_{\text{яч}} = 0.2833 \text{ нм}^3$, $\rho = 2.626 \text{ г/см}^3$).



Синтез гигроскопичного нестабильного **Z** проводят под давлением 200 МПа и при температуре 880 °С из простого вещества **Э**, BaH_2 , Li_3A и WO_3 . При исследовании полученного соединения **Z** обнаружили, что мольное отношение **Э** : Ва составляет 1:3; в формульную единицу входит 8 атомов. Известно, что все элементы в **Z** находятся в типичных для них степенях окисления. В структуре присутствует только один тип атомов **Э** в составе тригонально-планарного* аниона **A2**. Литий и вольфрам в состав **Z** не входят.

1. Установите **A**, **Э** и формулы веществ **A1** – **A4**, **B1** – **B3**, **X** – **Z**, **K1**, **K2**.

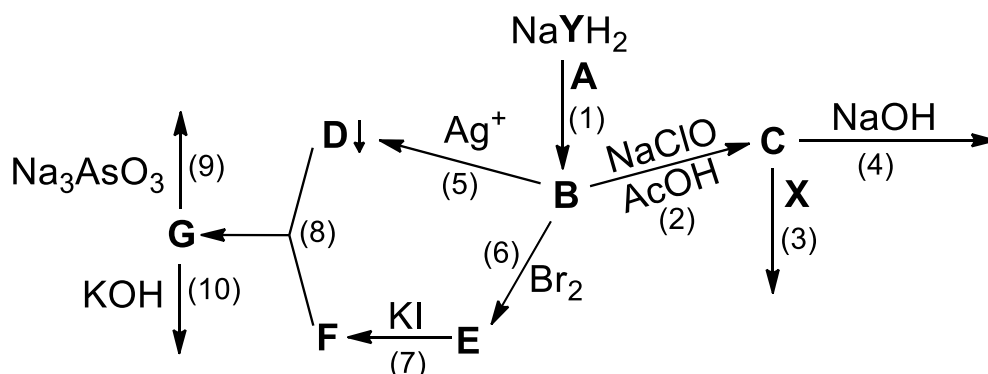
Для соединения **K2** изобразите структурную формулу.

2. Запишите уравнения реакций 1 – 5.

* Плоский треугольник

Задача 10-2

На схеме ниже зашифрованы превращения некоторых соединений, являющихся производными известной кислоты **X**:



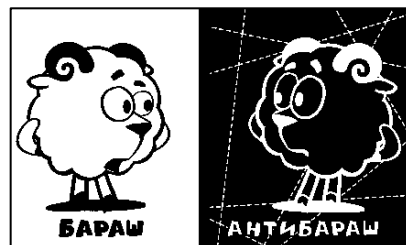
Если продукты *реакции 3* пропустить через воду, а к полученному раствору добавить раствор нитрата серебра, то выпадает белый творожистый осадок, причем из 1.00 г соединения **C** может быть получено максимум 1.85 г осадка.

Вопросы:

1. Определите вещества **A** – **G** и **X** (все, кроме **F**, являются бинарными и содержат в своей формульной единице как минимум два атома элемента **Y**, **F** не бинарное и не содержит два атома азота в формульной единице), запишите уравнения реакций, соответствующих стрелкам (всего 10).
2. Где применяется реакция, аналогичная реакции **9**? В какой среде лучше проводить эту реакцию?

Задача 10-3

Когда жаловался Лосюшу, что во мне, как в творческой личности, всегда есть два проявления, он рассказал мне про флтоорит и анти-флтоорит. Ничего не понял, но Лосям мне оставил записку с пояснением, может быть, Вы мне поможете разобраться...



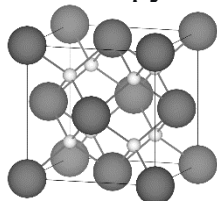
Структурному и «анти-структурному» типам соответствуют пары соединений с одинаковой кристаллической решеткой, но с противоположным расположением катионов и анионов:

Флюорит (CaF_2)

Катионы (Ca^{2+}) образуют каркас.

Анионы (F^-) занимают все тетраэдрические пустоты.

Ca^{2+} окружен 8 F^- ,
а каждый F^- окружен 4 Ca^{2+}

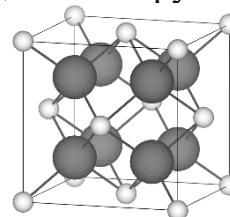


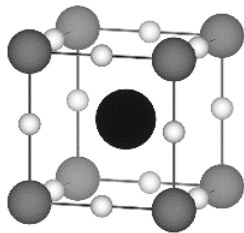
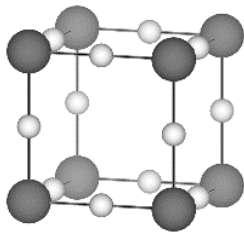
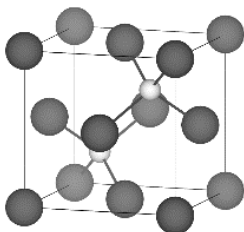
Анти-флюорит (Li_2O)

Анионы (O^{2-}) образуют каркас.

Катионы (Li^+) занимают все тетраэдрические пустоты.

O^{2-} окружен 8 Li^+ ,
а каждый Li^+ окружен 4 O^{2-} .



№	Структурный тип	«Анти-структурный» тип
1	Порошок I получается при реакции гидроксидов лантана и металла A в токе кислорода при нагревании (<i>р-ция 1</i>). Продукт изоструктурен минералу, названного в честь Василия Алексеевича Перовского. 	$\text{NaCl} + \text{B} = \bar{\text{I}}$ (<i>р-ция 2</i>)
2	При разгерметизации работающей лампы накаливания на внутренней поверхности стекла и остатках спирали мгновенно образуется рыхлый светло-жёлтый налет вещества II (<i>р-ция 3</i>). В промышленности для получения чистого металла C вещество II восстанавливают в токе водорода. 	$\text{D} + \text{NaNH}_2 = \bar{\text{II}} + \dots$ (<i>р-ция 4</i>)
3	Оранжево-красный порошок III получается в ходе окисления A при пониженном давлении кислорода (<i>р-ция 5</i>). III – продукт качественной реакции на альдегидную группу в органической химии. 	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{E} = \bar{\text{III}} + \dots$ (<i>р-ция 6</i>)

Дополнительно Лосяш мне рассказал, что жидкость со слабыми кислотными свойствами **E** пахнет горьким миндалём; **D** – это чёрный оксид металла **A**; в реакции 2 участвует оксид со структурой анти-флюорита и образуется единственный продукт,

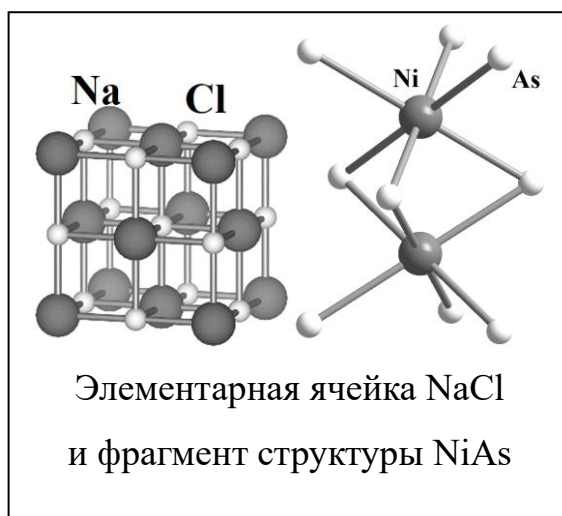
а в **реакции 4** помимо **II** образуется сильный электролит и газовая смесь с резким запахом, причем её средняя молярная масса больше 20 г/моль;

Вопросы и задания:

1. Определите соединения **A – E**, **I – III** и **I – III**. При решении задачи считайте, что любой ион в решетке эквивалентен одному атому.

2. Напишите уравнения **реакций 1 – 6**.

3. Могут ли существовать анти-NaCl и анти-NiAs?

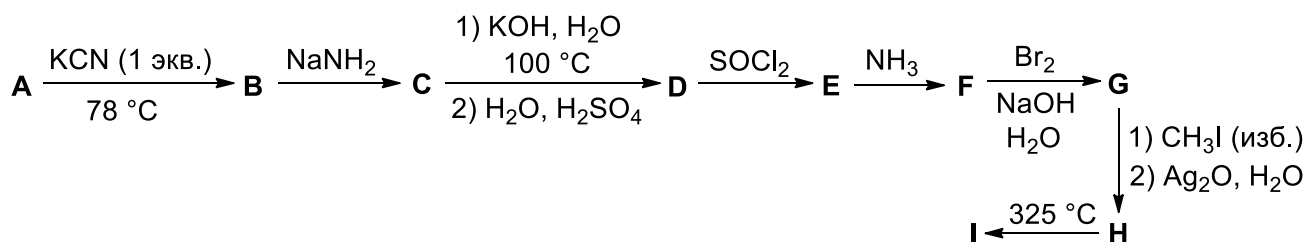


Задача 10-4

Углеводород **I** ($M = 40$ г/моль, $t_{\text{кип}} = -36$ °C) при температуре жидкого азота представляет собой твердое устойчивое вещество, но при температуре смеси сухого льда с ацетоном превращается в **II**. При пропускании **I** в смеси с гелием над нагретыми до 425 °C стеклянными спиралями он превращается в **III**. Вещества **I–III** обладают одинаковым качественным и количественным составом. Спектр ЯМР ^1H **I** содержит два сигнала равной интенсивности, а **III** – 2 сигнала с соотношением интенсивностей 3:1. В **II** все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации.

1. Определите структурные формулы соединений **I–III**.

Синтез **I** был описан Демьяновым, а затем Шлаттером. Исходным соединением в синтезе выступает ациклическое галогенпроизводное **A**:



Если 0.02 моль **A** кипятить с избытком водного раствора KOH, затем нейтрализовать HNO_3 и добавить избыток AgNO_3 , то выпадает 6.62 г осадка.

2. Установите структурные формулы соединений **A – H**.

При взаимодействии с 1 экв. Br_2 **I** дает **J**, в спектре ЯМР ^1H которого содержатся 2 сигнала. **I** реагирует с цикlopентадиеном при комнатной температуре с образованием продукта **K**. Необычно протекает взаимодействие **I** с реактивами Гриньяра. Так, в его реакции с CH_3MgI образуется единственный продукт **L**, который при обработке CH_3I превращается в ахиральное соединение **M**.

3. Напишите структуры соединений **J – M** с учётом стереохимии.

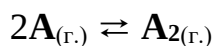
Особенность взаимодействия **I** и его производных с RMgBr находит применение на практике в синтезе природных соединений. В частности, при взаимодействии **IV** (углеводорода, являющегося производным **I**) с винилмагнийбромидом, последующей обработке 2-метилпропеном и нейтрализации образуется продукт **N**. При добавлении к раствору **N** в тетрагидрофуране каталитических количеств 30 %-ной HClO_4 происходит его превращение в монотерпеноид ($\pm$)-хотриенол (**X**). В спектре ЯМР ^1H **IV** присутствуют 3 сигнала (3H, 2H и 1H), а в спектре ЯМР ^{13}C – 4 сигнала. В спектре ЯМР ^{13}C **X** присутствует 6 сигналов от атомов углерода при связях $\text{C}=\text{C}$ ($2\times\text{CH}_2$, $3\times\text{CH}$, $1\times\text{C}$), 1 сигнал от четвертичного атома углерода, связанного одинарной связью с кислородом, и 3 сигнала от атомов углерода в sp^3 -гибридизации, не связанных с кислородом ($2\times\text{CH}_3$, $1\times\text{CH}_2$).

4. Напишите структуры соединений **IV**, **N** и **X** с учетом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Предложите механизм образования **X** из **N**.

Задача 10-5

Газофазная димеризация карбоновых кислот

В газовой фазе уксусная кислота существует в виде равновесной смеси мономера (**A**) и димера (**A**₂):



1. Изобразите структурные формулы уксусной кислоты (**A**) и её димера (**A**₂).
2. Запишите в общем виде выражение для константы равновесия димеризации уксусной кислоты (K_A), выраженной через парциальные давления уксусной кислоты $p(\text{A})$, её димера $p(\text{A}_2)$.

3. Пары уксусной кислоты, состоящие из мономера и димера, из-за зависимости равновесия между ними от давления ведут себя как неидеальный газ: экспериментальная зависимость давления в сосуде p от объёма сосуда V и общего количества помещенной в него уксусной кислоты (в виде CH_3COOH) n при температуре T имеет следующий вид:

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4 + C \cdot p}}$$

Величина C зависит только от температуры. Получите выражение для C через константу равновесия K_A . Приведите ваши выкладки.

При температуре $t = 118.0^\circ\text{C}$ в сосуде объёмом $V = 400.0$ мл давление пара смеси уксусной кислоты с её димером оказалось равным $p = 18.25$ мм рт. ст. Весь пар был сконденсирован и поглощён водой, после чего был оттитрован стандартным раствором KOH с концентрацией $C_{\text{KOH}} = 0.0177$ М. На титрование пошло $V_{\text{KOH}} = 18.0$ мл указанного раствора.

4. Рассчитайте степень димеризации уксусной кислоты (долю уксусной кислоты, которая существует в форме димера) при указанной в условиях температуре (118.0°C), а также величину константы равновесия димеризации уксусной кислоты ($K_{p,A}$) при этой температуре.

Муравьиная кислота (**B**) также может существовать в форме димера (**B**₂) в газовой фазе. Небольшое количество муравьиной кислоты вносили в герметичный сосуд так, что общее давление после установления равновесия в двух экспериментах при 60°C и 100°C было одинаковым. По результатам экспериментов были определены равновесные степени димеризации муравьиной кислоты при этом давлении и двух температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	60.0	100.0
$\alpha, \%$	63.5	22.0

5. Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии реакции димеризации муравьиной кислоты, а также общее давление, которое поддерживалось в экспериментах, если константа равновесия димеризации муравьиной кислоты $K_B = 1$ при 124.1°C .

Считайте, что изменение энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры, а вся муравьиная кислота в условиях каждого из экспериментов находится в газовой фазе.

6. В герметичный сосуд с постоянным объёмом $V = 400.0$ мл поместили смесь равных количеств муравьиной и уксусной кислот и нагрели до 118.0°C . В равновесии мольная доля димера A_2 составила 1.12% , а парциальное давление мономера **B** 785 Па. Рассчитайте количества вещества муравьиной и уксусной кислоты, помещённых изначально в сосуд и мольную долю смешанного димера **AB** в равновесной смеси. Считайте, что константу равновесия для смешанной димеризации ($A + B \rightleftharpoons AB$) можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$\ln K_{AB} \approx \frac{\ln K_A + \ln K_B}{2}.$$

Примечание: если вы не смогли рассчитать значения констант равновесия для димеризации уксусной и муравьиной кислот, примите $K_{p,A} = 4$ и $K_{p,B} = 2$.

Справочная информация:

Уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$

Универсальная газовая постоянная $R = 8.314$ Дж/(моль·К)

Взаимосвязь температурных шкал: $T (\text{K}) = t (^\circ\text{C}) + 273.15$

Стандартное давление: $p^\circ = 1$ бар = 750 мм рт. ст. = 10^5 Па

Закон Дальтона: $p_i = \chi_i \cdot p_{\text{общ.}}$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p$$