

Заключительный этап

8 класс

Задача №1. «Непростой минерал». 25 баллов

Для определения состава некоторого минерала были проведены следующие опыты.

- 1) Навеску минерала поместили в пробирку и нагрели. При этом на стенках пробирки появились капли жидкости;
- 2) навеску минерала массой 3,00 г растворили в воде и добавили избыток 10% раствора едкого кали. Выпало 0,70 г белого осадка, растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах.
- 3) навеску минерала массой 1,00 г растворили в воде и добавили избыток раствора перхлората бария. Выпало 0,99 г белого мелкокристаллического осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.
- 4) навеску минерала массой 1,50 г растворили в воде и добавили избыток раствора перхлората серебра. Выпало 0,87 г белого творожистого осадка, нерастворимого в азотной кислоте.
- 5) навеску минерала массой 2,00 г прокалили при 500 °С. При этом масса навески уменьшилась до 1,57 г.

Определите состав минерала, ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения описанных реакций.

Решение.

Жидкость, появившаяся в первом опыте, вероятно, вода. По-видимому, вещество является кристаллогидратом. Из результатов прокаливания видно, что вода составляет 21,7% минерала по массе.

Нерастворимый в щелочи белый осадок, вероятно, гидроксид магния. Следовательно, исходный минерал содержит магний, притом его содержание составляет по массе 9,7%.

Осадок, выпадающий при действии перхлората бария – сульфат бария. Сульфат-ион составляет 38,6% от массы минерала.

Осадок, выпадающий при действии перхлората серебра – хлорид серебра. Хлорид-ион составляет 14,3% от массы минерала.

Пусть в состав одной формульной единицы минерала входит один ион магния. Тогда количество сульфат-иона составит $24 \cdot 38,6 / (9,7 \cdot 96) = 1$, количество хлорид-иона – $24 \cdot 14,3 / (9,7 \cdot 35,5) = 1$, количество воды – $24 \cdot 21,7 / (9,7 \cdot 18) = 3$.

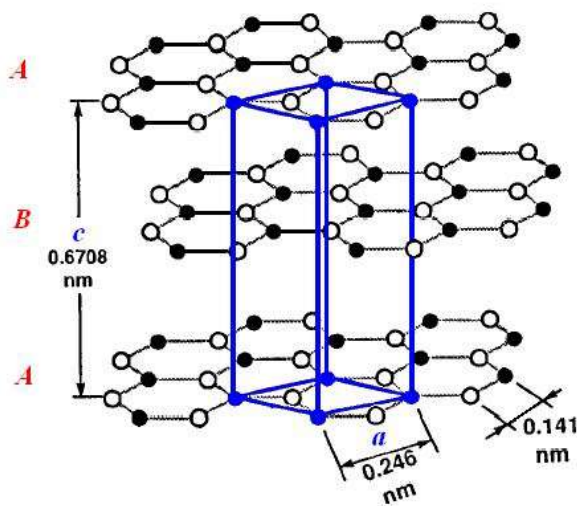
Очевидно, что в состав минерала входит еще один однозарядный катион. Его масса составит 15,7% от массы минерала. Тогда $M = 24 \cdot 15,7 / 9,7 = 39$ г/моль – калий

Состав минерала $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

Задача №2. «Капсулы из графита». 25 баллов

Одной из своеобразных модификаций углерода являются нанотрубки, которые обычно рассматривают как свернутый в трубку слой графита (или графена). Важной особенностью нанотрубок является их способность инкапсулировать (заключать в себя) наночастицы различных веществ. Оцените размер одностенной углеродной нанотрубки, способной инкапсулировать сферическую наночастицу, состоящую из 60 атомов кобальта. Какую массу графита требуется испарить для получения 0,1 моль таких нанотрубок (выход целевого продукта при лазерном испарении графита примите равным 82% от теоретического)?

Для справки: плотность кобальта примите равной $8,9 \text{ г/см}^3$, радиус атома углерода – 67 пм. Структура графита приведена ниже



Решение

1. Определим объем, занимаемый 60 атомами кобальта.

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ атомов занимают объем } V_1 = M/\rho = 58,93/8,9 = 6,62 \text{ см}^3$$

60 атомов – объем V_2

$$V_2 = 60 \cdot 6,62 / 6,02 \cdot 10^{-23} = 65,98 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 = 659,8$$

$$\text{Радиус этой частицы составит } r = (659,8 \cdot 3 / (4\pi))^{1/3} = 5,4 \text{ \AA}$$

Следовательно, для ее размещения потребуется полость с расстоянием от центра частицы до центра соседнего атома углерода $d = 2 \cdot 5,4 + 2 \cdot 0,67 = 12,14 \text{ \AA}$ (с обеих сторон добавляем радиус атома углерода).

Требуется трубка с диаметром сечения $12,14 \text{ \AA}$ длиной $10,8 \text{ \AA}$.

2. Определим площадь поверхности этой трубки. Площадь боковой поверхности цилиндра (а именно о ней идет здесь речь) составляет $S = \pi dh = \pi \cdot 12,14 \cdot 10,8 = 411,9 \text{ \AA}^2$

Чтобы определить число атомов углерода, образующих эту поверхность, обратим внимание на схему: выделенный прямоугольный параллелепипед содержит в каждом слое $1 + 4 \cdot \frac{1}{3} = \frac{7}{3}$ атомов углерода (четыре вершины принадлежат трем соседним шестиугольникам, а один атом углерода принадлежит только данному параллелепипеду), а его площадь составляет $2,46^2 = 6,05 \text{ \AA}^2$

Составляем пропорцию:

$\frac{7}{3}$ атомов углерода – $6,05 \text{ \AA}^2$

$X - 411,9 \text{ \AA}^2$

$X = 159$ атомов углерода

Поскольку выход реакции составляет 82%, подвергнуть лазерному испарению требуется такое количество графита, которое содержит 194 атома углерода, т.е.,

Ответ: $M = 194 \cdot \frac{58,93}{6,02} \cdot 10^{-23} = 1,9 \cdot 10^{-20} \text{ г}$

Задача №3. «Забытые названия». 20 баллов

Многие элементы до тех пор, пока их названия окончательно утвердились, имели другие названия. Некоторые были названы еще до того, как были на самом деле открыты, а те, кто открыл их дали элементам другие названия. Постарайтесь заполнить приведенную ниже таблицу.

Текущее название	Год открытия	Происхождение текущего названия	Устаревшее название	Значение устаревшего названия
	1728	Из названия минерала (драгоценного камня)	Глициний	
	1808		Тяжелец	Тяжелый
	Открыт в 1939 Назван в 1946	Название страны	Молдавий, Русий Алкалиний	
	1868		Астерий	
	1804	Запах	Птен	Крылатый
Гафний	1914			Племя Кельтов
	1801		Колумбий	В честь Колумба

	1808		Горькоземий	
	1779		Свободный флогистон, Горючий пар	-
	1783	Волчья слюна	Волчец Шеелий	

Решение

Текущее название	Год открытия	Происхождение текущего названия	Устаревшее название	Значение устаревшего названия
Бериллий	1728	Из названия минерала (драгоценного камня)	Глициний	Сладкий
Барий	1808	Тяжелый	Тяжелец	Тяжелый
Франций	Открыт в 1939 Назван в 1946	Название страны	Молдавий, Русий Алкалиний	В честь Молдавии и России; Щелочной
Гелий	1868	Солнце	Астерий	Звездный
Осмий	1804	Запах	Птен	Крылатый
Гафний	1914	Копенгаген	Кельтий	Племя Кельтов
Ниобий	1801	Ниоба – дочь Тантала	Колумбий	В честь Колумба
Магний	1808	Белая магнезия – минерал, названный в честь города Магниссия	Горькоземий	Из-за вкуса соли
Водород	1779	Рождающий воду	Свободный флогистон, Горючий пар	-
Вольфрам	1783	Волчья слюна	Волчец Шеелий	Дословный перевод

				вольфрам
				В честь Шееле

Задача 4. «Тяжелая соль». 30 баллов

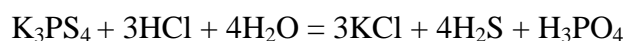
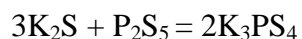
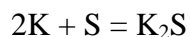
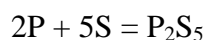
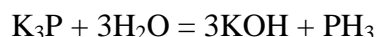
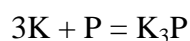
Непереходный металл **А** образует с элементом-неметаллом **Б** бинарное соединение, в котором массовая доля **А** равна 79,05%. Это соединение можно получить прямым синтезом при температуре порядка 700°C. Кроме того, известно, что данное бинарное соединение легко гидролизуется, причем один из продуктов гидролиза при н.у. – газ.

Простые вещества, состоящие из атомов элементов **А** и **Б** также реагируют с простым веществом, содержащим атомы элемента **В**. Образующиеся бинарные соединения взаимодействуют между собой с образованием соли (**Х**), в которой массовая доля **А** составляет 55,19%, а массовая доля **Б** – 26,5%, причем для образования соли, в ходе указанных превращений, следует взять простые вещества элементов **А** и **Б** в мольном отношении 3:1 соответственно.

- Установите элементы **А** и **Б**
- Установите элемент **В**
- Установите формулу соли **Х**
- Запишите уравнения всех описанных реакций
- Запишите уравнение взаимодействия соли **Х** с соляной кислотой при нагревании

Ответ

А – К, **Б** – Р, **В** – S, **Х** – K₃PS₄.



9 класс

Задача №1. «Непростой минерал». 15 баллов

Для определения состава некоторого минерала были проведены следующие опыты.

- 1) Навеску минерала поместили в пробирку и нагрели. При этом на стенках пробирки появились капли жидкости;
- 2) навеску минерала массой 3,00 г растворили в воде и добавили избыток 10% раствора едкого кали. Выпало 0,70 г белого осадка, растворимого в кислотах, но нерастворимого в щелочах.
- 3) навеску минерала массой 1,00 г растворили в воде и добавили избыток раствора перхлората бария. Выпало 0,99 г белого мелкокристаллического осадка, нерастворимого в кислотах и щелочах.
- 4) навеску минерала массой 1,50 г растворили в воде и добавили избыток раствора перхлората серебра. Выпало 0,87 г белого творожистого осадка, нерастворимого в азотной кислоте.
- 5) навеску минерала массой 2,00 г прокалили при 500 °С. При этом масса навески уменьшилась до 1,57 г.

Определите состав минерала, ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения описанных реакций.

Решение.

Жидкость, появившаяся в первом опыте, вероятно, вода. По-видимому, вещество является кристаллогидратом. Из результатов прокаливания видно, что вода составляет 21,7% минерала по массе.

Нерастворимый в щелочи белый осадок, вероятно, гидроксид магния. Следовательно, исходный минерал содержит магний, притом его содержание составляет по массе 9,7%.

Осадок, выпадающий при действии перхлората бария – сульфат бария. Сульфат-ион составляет 38,6% от массы минерала.

Осадок, выпадающий при действии перхлората серебра – хлорид серебра. Хлорид-ион составляет 14,3% от массы минерала.

Пусть в состав одной формульной единицы минерала входит один ион магния. Тогда количество сульфат-иона составит $24 \cdot 38,6 / (9,7 \cdot 96) = 1$, количество хлорид-иона – $24 \cdot 14,3 / (9,7 \cdot 35,5) = 1$, количество воды – $24 \cdot 21,7 / (9,7 \cdot 18) = 3$.

Очевидно, что в состав минерала входит еще один однозарядный катион. Его масса составит 15,7% от массы минерала. Тогда $M = 24 \cdot 15,7 / 9,7 = 39$ г/моль – калий

Состав минерала $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$

Задача №2. «Забытые названия». 15 баллов

Многие элементы до тех пор, пока их названия окончательно утвердились, имели другие названия. Некоторые были названы еще до того, как были на самом деле открыты, а те, кто открыл их дали элементам другие названия. Постарайтесь заполнить приведенную ниже таблицу.

Текущее название	Год открытия	Происхождение текущего названия	Устаревшее название	Значение устаревшего названия
	1728	Из названия минерала (драгоценного камня)	Глициний	
	1808		Тяжелец	Тяжелый
	Открыт в 1939 Назван в 1946	Название страны	Молдавий, Русий Алкалиний	
	1868		Астерий	
	1804	Запах	Птен	Крылатый
Гафний	1914			Племя Кельтов
	1801		Колумбий	В честь Колумба
	1808		Горькоземий	
	1779		Свободный флогистон, Горючий пар	-
	1783	Волчья слюна	Волчец Шеелий	

Решение

Текущее название	Год открытия	Происхождение текущего названия	Устаревшее название	Значение устаревшего названия
Бериллий	1728	Из названия	Глициний	Сладкий

		минерала (драгоценного камня)		
Барий	1808	Тяжелый	Тяжелец	Тяжелый
Франций	Открыт в 1939 Назван в 1946	Название страны	Молдавий, Русий Алкалиний	В честь Молдавии и России; Щелочной
Гелий	1868	Солнце	Астерий	Звездный
Осмий	1804	Запах	Птен	Крылатый
Гафний	1914	Копенгаген	Кельтий	Племя Кельтов
Ниобий	1801	Ниоба – дочь Тантала	Колумбий	В честь Колумба
Магний	1808	Белая магнезия – минерал, названный в честь города Магниссия	Горькоземий	Из-за вкуса соли
Водород	1779	Рождающий воду	Свободный флогистон, Горючий пар	-
Вольфрам	1783	Волчья слюна	Волчец Шеелий	Дословный перевод вольфрам В честь Шееле

Задача №3. «Между двух стульев», 25 баллов

Элементы А, В, С находятся в одной группе ПС, а Х и У – в другой. Каждый из этих элементов, взятых попарно могут образовать между собой бинарные соединения, за исключением элементов В и С, а Х и У образуют между собой три бинарных соединения с массовыми долями У 65.1%, 38.3% и 27.2%. Разность атомных масс С и В немного меньше 100. Соединения, в котором содержатся три элемента, возможны только при наличии в нем элемента А, и их качественный состав АВХ, АСХ и АСУ. Соединение состава АВУ не устойчиво и не может быть выделено в чистом виде.

Установите зашифрованные элементы и напишите формулы упомянутых в задаче соединений. Ответ подтвердите расчетами.

Объясните причину существования тройных соединений. Почему тройные соединения с X устойчивей, чем с Y? Как можно стабилизировать тройное соединение со следующим после Y в группе элементом? (Следующий после C элемент брать нельзя)

Решение

A = H, B = K, C = Cs, X = F, Y = Cl. $ABX = KHF_2$, $ACX = CsHF_2$, $ACY = CsHCl_2$. Причина образования – водородная связь, которая для фтора гораздо более стабильна. Соединение с хлором стабилизирует больший размер катиона цезия. Тройное соединение с бромом можно стабилизировать взяв больший по размеру катион, чем цезий. Т.к. Франций нельзя по условию задачи, то можно взять триметиламмоний.

Задача №4. «Порошок для наследников», 25 баллов

С тремя оксидами A, B и C, образованными элементами одной группы Периодической системы, провели однотипные эксперименты. В открытую колбу, содержащую соляную кислоту, насыпали гранулы цинка (реакция 1). Через некоторое время в колбу добавляли навеску оксида массой 1,00 г и колбу закрывали (реакции 2-5). После того, как весь оксид прореагировал, образовавшуюся газовую смесь (плотность смеси приведена в таблице) помещали в нагретую до 300 °С стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 10 см. В случае оксидов A и B на поверхности трубки образовывались металлические зеркала (реакции 6 и 7), в случае оксида C видимых изменений не наблюдалось. Образовавшиеся металлические зеркала обрабатывали аммиачным раствором пероксида водорода. В эксперименте с оксидом A зеркало растворялось, в отличие от зеркала, образовавшегося в эксперименте с оксидом B (реакция 8).

Некоторые данные экспериментов, проведенных с оксидами, приведены в таблице:

Оксид	Плотность образующийся газовой смеси (25 ⁰ С, 1 атм) г/л	Изменение массы стеклянной трубки, мг
A	0,366	674,1
B	0,188	730,8
C	0,304	0

- 1) Напишите уравнения описанных реакций 1-8.
- 2) Оксиды каких элементов удовлетворяют условию задачи? Приведите формулы этих оксидов. Обратите внимание, что в отличие от A и C оксид B имеет ионное строение. Определите степень окисления элементов в этом соединении. Изобразите истинную структурную формулу оксида C.

3) Известно, что реакции 6 и 7 не протекают количественно. Определите константы равновесия K_C этих реакций.

4) Газовая смесь, образовавшаяся из оксида С, содержит три газа, причем объемные доли двух из них, являющихся представителями гомологического ряда водородных соединений, составляют 0,15 и 0,01, соответственно. Эта газовая смесь вспыхивает на воздухе (реакции 9-11). Напишите уравнения этих реакций.

5) Описанный процесс с участием оксида А был разработан английским химиком в 1836 г. Какое название получил это процесс и для чего он был разработан?

Ответ

А – As_2O_3

В – Sb_2O_4 ($SbSbO_4$)

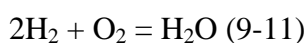
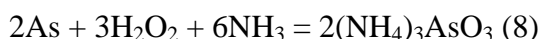
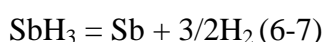
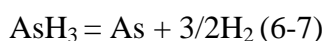
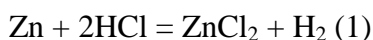
С - P_2O_5

состав смесей и K_C : 10,1 ммоль AsH_3 и 100 ммоль H_2 , $K_C = 11,64$

6,5 ммоль SbH_3 и 100 ммоль H_2 , $K_C = 1172,9$

6,6 ммоль PH_3 , 0,44 ммоль P_2H_4 и 36,96 ммоль H_2

Реакции



Реакция с As_2O_3 – проба Марша, использовалась для определения отравлением мышьяком

Задача №5. «Гесс против Ле-Шателье» 20 баллов.

Одним из методов определения констант равновесия химических процессов является калориметрический. С его помощью можно, например, определить константу равновесия процесса изомеризации бутана. В соответствующем эксперименте в вакуумированный стальной сосуд объемом 3,0 л поместили 2 г катализатора – оксида алюминия, наполнили сосуд бутаном при 25 °С (давление 2 атм), закрыли сосуд и нагрели его до 400 °С. Далее

через некоторые промежутки времени к сосуду подсоединяли предварительно нагретую до той же температуры вакуумированную газовую пипетку объемом 200 мл, отбирали пробу реакционной смеси и определяли теплоту ее сгорания. Значения теплот сгорания, приведенные к одним и тем же условиям, в зависимости от времени выдержки при 400 °С приведены ниже в таблице.

t, ч	0	0,5	1	2	3
Q, кДж	43,93	42,63	41,34	38,75	36,17

1. Определите константу равновесия процесса изомеризации бутана при указанных условиях. Удельные теплоты сгорания бутана и изобутана примите равными 49,52 и 49,46 кДж/г, соответственно.
2. Как изменится константа равновесия: а) при увеличении количества вещества оксида алюминия в 2 раза; б) при повышении начального давления до 3 атм; в) при увеличении объема реакционного сосуда в 2 раза.

Решение

Определим количество вещества в отбираемых порциях газа

$$1. t = 0. n = pV/RT = 3 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 101325 / (8,31 \cdot 298,15) = 0,245 \text{ моль}$$

В первой пробе содержалось

$$n_1 = 0,245 \cdot 200 / 3200 = 0,0153 \text{ моль}$$

$$n_2 = (0,245 - 0,0153) \cdot 200 / 3200 = 0,0144 \text{ моль}$$

$$n_3 = (0,245 - 0,0153 - 0,0144) \cdot 200 / 3200 = 0,0135 \text{ моль}$$

$$n_4 = (0,245 - 0,0153 - 0,0144 - 0,0135) \cdot 200 / 3200 = 0,0126 \text{ моль}$$

$$n_5 = (0,245 - 0,0153 - 0,0144 - 0,0135 - 0,0126) \cdot 200 / 3200 = 0,0117 \text{ моль}$$

Приведем теплоты сгорания к 1 моль газа

$$Q_1 = 2872,2 \text{ кДж}$$

$$Q_2 = 2871,3 \text{ кДж}$$

$$Q_3 = 2870,4 \text{ кДж}$$

$$Q_4 = 2869,7 \text{ кДж}$$

$$Q_5 = 2869,8 \text{ кДж}$$

Примем теплоту сгорания смеси равной 2869,8 кДж

Для определения мольных долей бутана и изобутана составим уравнение:

$$x \cdot 49,52 + (1-x) \cdot 49,46 = 2869,8 / 58 = 49,48$$

$$x = 1/3$$

$$K = (1-x)/x = 2$$

От перечисленных факторов значение константы равновесия зависеть не будет.

10 класс

Задача 1. «Необычная кислота», 20 баллов

Класс соединений, к которым относится соединение X, был открыт в начале 30-х годов 20-го века. В настоящее время данные соединения применяются в качестве катализаторов в реакциях гидроформилирования алкенов. Вещество X представляет собой кислоту, с массовой долей водорода 0,514% и массовой долей кислорода 40,816%. Кроме того, эта кислота содержит элемент, образующий минерал А - бинарное соединение с кислородом. Массовая доля кислорода в этом минерале составляет 36,81%. Натриевая соль этой кислоты может быть получена в результате взаимодействия соединения Y, массовая доля кислорода в котором составляет 41,027%, со щелочью или металлическим натрием. При этом известно, что в реакцию с натрием соединение Y вступает в мольном отношении 1:2. Определите и назовите минерал А и соединение X. Изобразите его графическую формулу с указанием предполагаемой геометрии. Назовите соединение Y. Запишите реакцию Y со щелочью, если известно, что эта реакция является окислительно-восстановительной. Предложите способ синтеза Y из минерала А. С какой кислотой (по силе) можно сравнить соединение X?

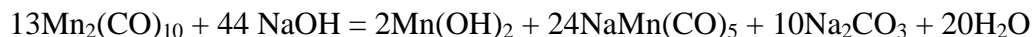
Решение

Из массовых долей кислорода и водорода можно найти их мольное соотношение в соединении X. Оно составляет 1:5. Масса остатка составляет $115 \cdot n$ г/моль. При $n=1$ м.б. In, но он не может присоединить к себе 5 кислородов. $n > 1$ не соответствует ни одному элементу. Таким образом в остаток входит как минимум два элемента.

Схема синтеза Y из А:



$\text{HMn}(\text{CO})_5$, октаэдр вокруг марганца.



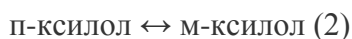
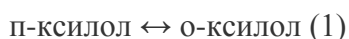
Задача 2. «Циклы с циклами», 20 баллов

Изомеризацию ксилолов проводят в промышленности при температуре 500 °С в реакторах из нержавеющей стали с катализатором HZSM-5 в кислотной форме. При времени контакта с катализатором свыше 5 часов выход продуктов перестает меняться. Определите состав смеси (в массовых долях), полученной на выходе через 6 часов после введения в реактор 40 г п-ксилола. Как изменится результат, если в реактор в тех же условиях ввести 30 г м-ксилола?

Для справки: константа равновесия и термодинамические характеристики реакции связаны соотношением $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$. Стандартные энтальпии сгорания ксилолов составляют -4551,8 кДж/моль (мета-изомер), -4552,8 кДж/моль (орто- и пара-изомеры), энтропии - 357,69; 352,75 и 352,42 Дж/(К моль) для мета-, орто- и пара-изомеров, соответственно.

Решение

В системе протекают реакции



Определим термодинамические характеристики этих процессов:

$$(1) \Delta_r H^0 = 0, \Delta_r S^0 = 0,33 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = -255,14 \text{ Дж}$$

$$(2) \Delta_r H^0 = 1000 \text{ Дж}, \Delta_r S^0 = 0,27 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = 79,13 \text{ Дж}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^0/RT); K_1 = 1,04; K_2 = 0,99$$

Тогда получаем следующие соотношения мольных долей ксилолов (мольные доли для изомеров равны массовым долям):

$$N(\text{орто})/N(\text{пара}) = 1,04$$

$$N(\text{мета})/N(\text{пара}) = 0,99$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{орто}) = 0,343, \omega(\text{пара}) = 0,330, \omega(\text{мета}) = 0,327$$

При введении другого изомера ксилола состав равновесной смеси не изменится.

Задача 3. «Земля и луна». 20 баллов

Навеску *красной луны* массой 1,58 г мелко растерли с 1,28 г *земли* и нагрели при перемешивании до полного расплавления. Полученный плав охладили и обработали горячим 60%-ным раствором высшего гидроксида *безжизненного* элемента, затем к раствору добавили *желто-зеленоватый поташ* и прокипятили с обратным холодильником. К полученному раствору добавили водный раствор 4,76 г вещества, полученного действием *зловония* на *шотландскую деревню*.

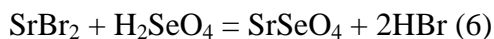
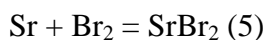
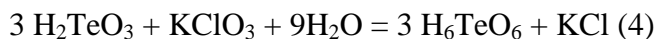
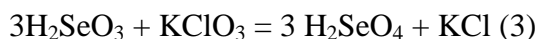
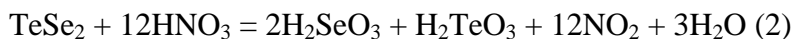
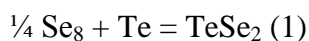
- Напишите уравнения указанных в тексте задания реакций;

- Какая соль на последней стадии будет выпадать в осадок первой? Ответ аргументируйте.

Указания к решению: подумайте, как должны влиять на растворимость солей (а) взаимодействие катиона и аниона в твердом веществе; (б) взаимодействие ионов с молекулами растворителя.

Решение.

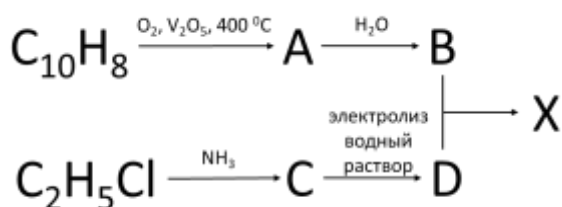
Красный селен – Se_8 . При сплавлении с теллуром он образует образуются цепи, в которых наблюдается взаимное замещение элементов:



В осадок первым должен выпадать селенат стронция – тетрагидротеллурат-ионы будут образовывать водородные связи с молекулами воды, энергия кристаллической решетки у гидротеллуридов меньше, чем у селенатов – оба этих фактора работают в одном направлении.

Задача 4. «Органическая соль». 20 баллов

Для исследования комплексообразования меди(II) органическим анионом, часто применяемым для синтеза металл-органических каркасных структур, была приготовлена соль X, хорошо растворимая как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких как ацетонитрил и диметилформамид. Соль X синтезируют следующим способом: в водном растворе вещества D растворяют соединение В, плохо растворимое в воде. Затем, воду из раствора удаляют сушкой под вакуумом при температуре 50 °С. В результате



образуется крайне гигроскопичная белая кристаллическая соль. Для идентификации полученного соединения, был проведен элементный анализ CHN, который показал, что массовые доли углерода, водорода и азота составляют 67.92, 10.37 и 6.60 %, соответственно.

По данным масс-спектропии, молярная масса соединения X составляет 424 г/моль. Схема синтеза соединений В и D приведена ниже. При синтезе соединения С реагент C₂H₅Cl берётся в избытке. Соединение C₁₀H₈ получают из каменноугольной смолы.

- 1) Приведите структурные формулы органических соединений А-Д, X и уравнения химических реакций.
- 2) Почему испарять воду из раствора вещества X следует при низкой температуре? Соединение X способно образовывать комплексы с ионом меди(II) в растворе ацетонитрила (CH₃CN) в соотношении металл:лиганд = 1:1, 1:2, 1:3.

3) Приведите структурные формулы образующихся комплексов в ацетонитриле, учитывая, что координационное число иона меди(II) равно 6 в данных комплексах.

Решение

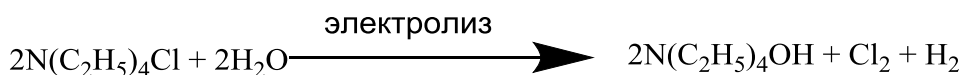
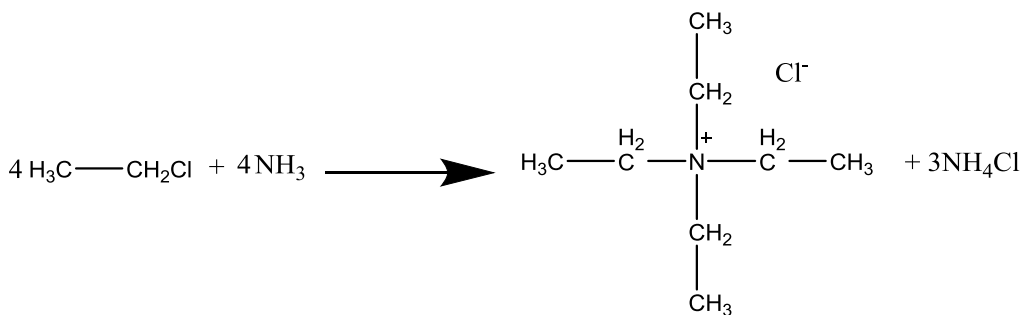
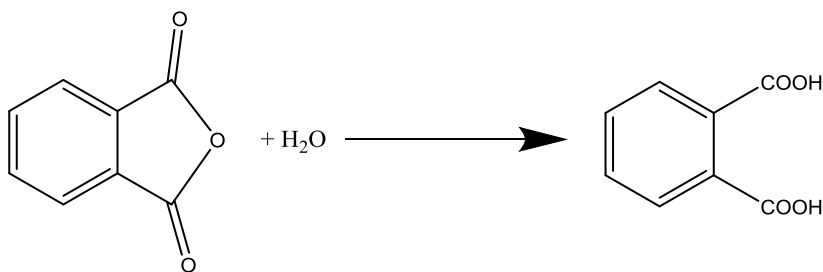
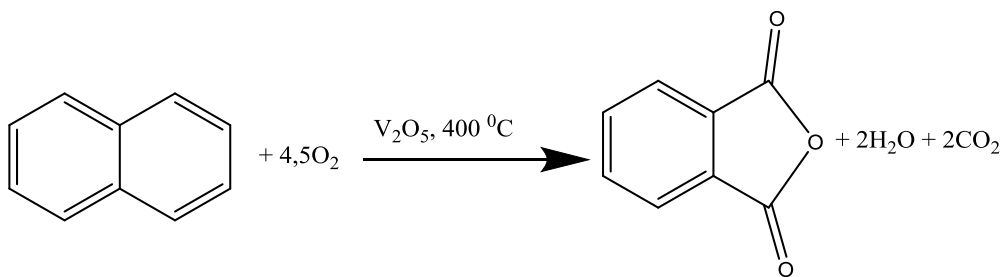
1. Заметим, что сумма массовых долей углерода, водорода и азота составляет менее 100%. Следовательно, в составе может быть ещё элементы. Исходя из схемы синтеза соединения X, можно сделать вывод, что в составе может быть только кислород.

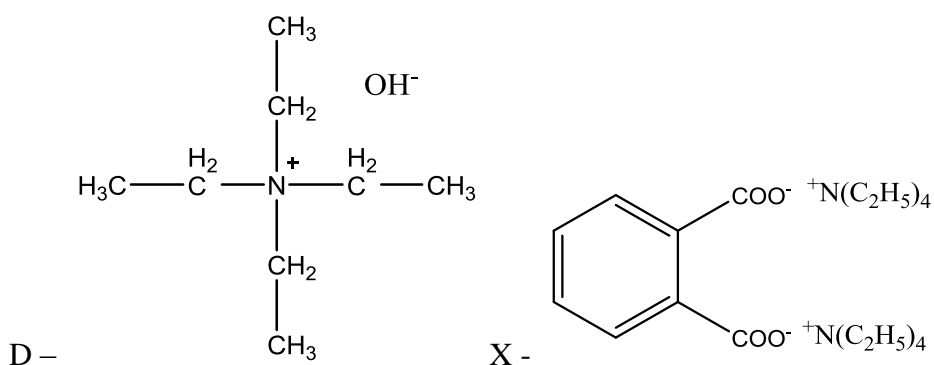
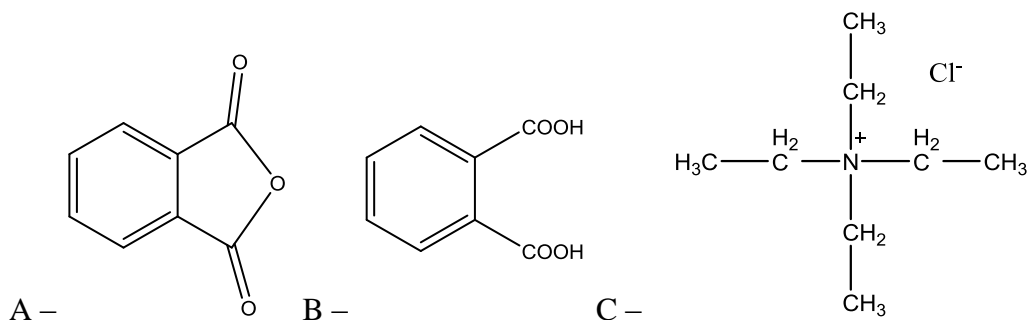
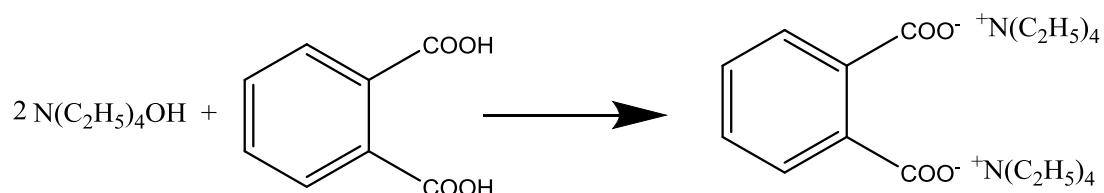
Массовая доля кислорода $\omega\%(\text{O}_2) = 100\% - (67.92 + 10.37 + 6.60\%) = 15.11\%$

Исходя из массовых долей кислорода, углерода, водорода и азота и молярной массы соединения X можно рассчитать его брутто-формулу: $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_2$

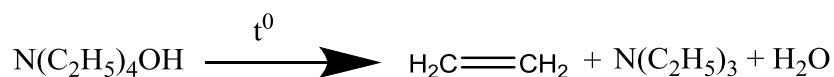
Т.к. соединения C_{10}H_8 получают из каменноугольной смолы, то можно предположить, что C_{10}H_8 . Очевидно, что $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ - хлорэтан.

Уравнения реакций:





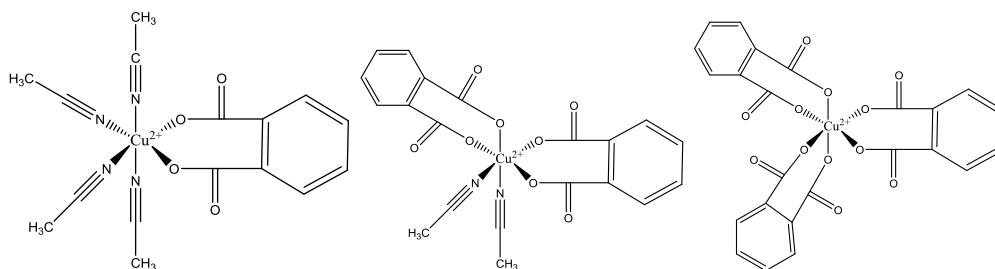
2. Вещество D – гидроксид тетраэтиламмония легко разлагается при нагревании:



3. Необходимо помнить, что растворитель также может координироваться к иону металла.

Так, молекулы ацетонитрила CH_3CN координируются к иону меди(II) азотом.

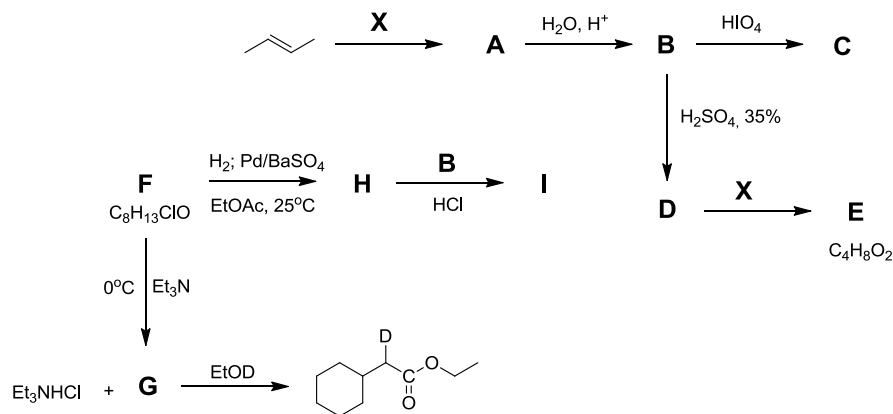
Координационному числу соответствует октаэдрическое окружение.



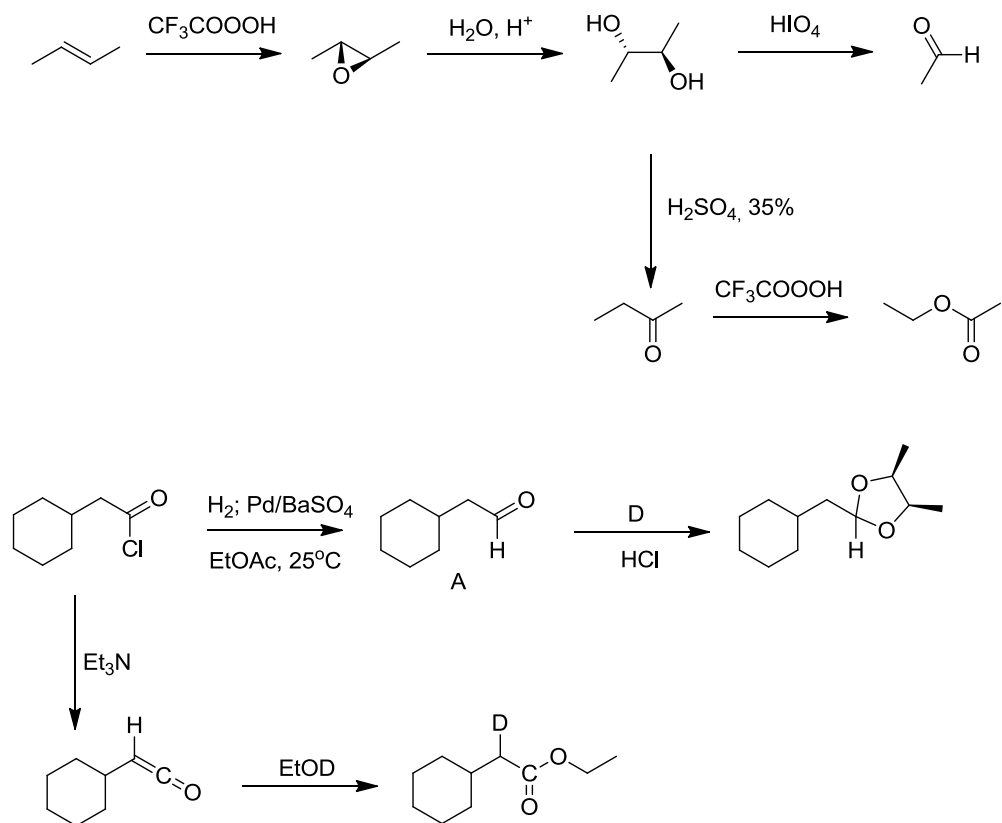
Задача 5. «Изотопная метка». 20 баллов

Неизвестное органическое вещество **X** имеет следующий элементный состав: C - 18.47%; H - 0.78%; O - 36.92%. Оставшаяся масса - 43.83%, приходится на элемент, существующий

как простое вещество в виде двухатомной чрезвычайно токсичной молекулы. Само соединение **X** является малоустойчивым и проявляет слабые кислотные свойства. Одним из методов его получения является реакция сильной органической кислоты с перекисью водорода. Установите структуру вещества **X**, а также всех, зашифрованных в нижеуказанной цепочке органических соединений с учетом стереохимии. Обратите внимание, что соединения **C** и **H** относятся к одному классу органических веществ.



Решение



11 класс

Задача 1. «Сэндвичи и табуретки». (20 баллов)

При хлорировании переходного металла **М** образуется красно-фиолетовое соединение **А**, плавящееся при 1150 °С. При взаимодействии **А** с порошком металлического алюминия в растворе бензола образуется тёмно-коричневое соединение **В**, масс-спектр которого приведён на рисунке.

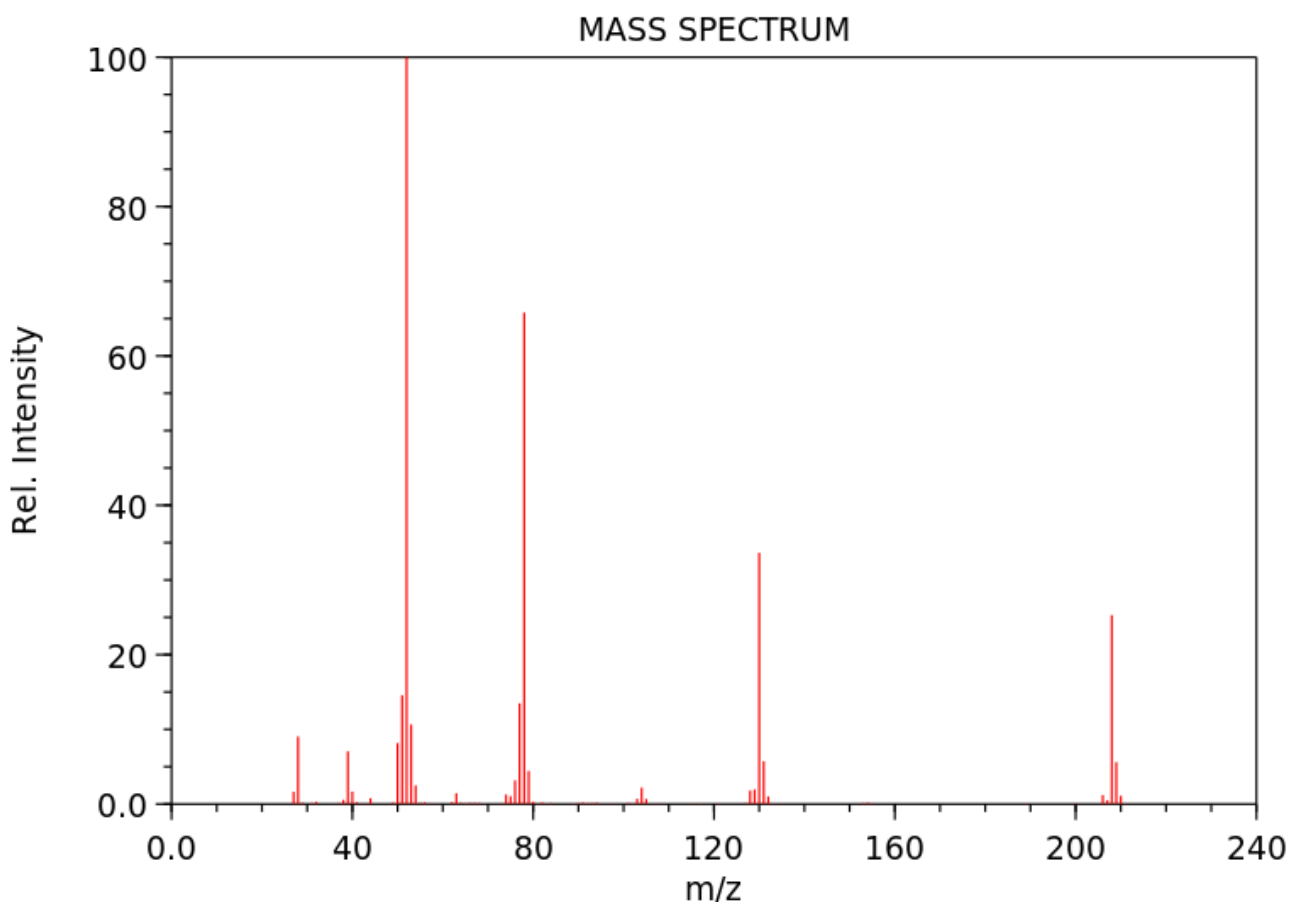


Рисунок. Масс-спектр соединения **В**.

Если смешать **А** с железным порошком и пропустить над смесью ток угарного газа, образуется летучее соединение **С**, которое также образуется при длительном выдерживании металла **М** при 180 °С в атмосфере монооксида углерода.

При фотолизе раствора соединения **С** в бензоле выделяется газ с плотностью по водороду 14, а из раствора кристаллизуется твёрдое жёлтое вещество **Д**. Вещество **С** при нагревании взаимодействует с циклогептатриеном с образованием соединения **Е**. Обработка соединения **Е** тетрафтороборатом трифенилкарбония приводит к образованию соли **Ф**.

При нагревании выше 200 °С соединение **С** разлагается с выделением металла **М**.

Вопросы:

- 1) Установите металл **М** и соединения **А-Ф**, напишите уравнения всех протекающих процессов.
- 2) Предложите пространственные структуры соединений **В, D, E, F**.
- 3) Объясните, чем обусловлено образование катиона соли **F**.
- 4) Поясните возникновение самого интенсивного сигнала в масс-спектре соединения **В**.
- 5) Для каких практических целей такой способ получения **М** оказывается исключительно удобным?

Решение

- 1) **Соединения**

М – Cr

А – CrCl₃

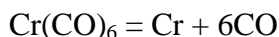
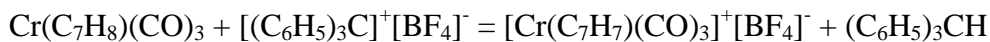
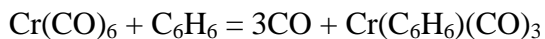
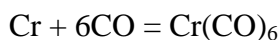
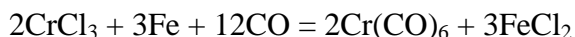
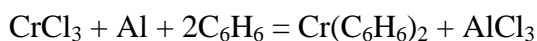
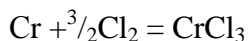
В – Cr(C₆H₆)₂

С – Cr(CO)₆

D – Cr(C₆H₆)(CO)₃

E – Cr(C₇H₈)(CO)₃

F – [Cr(C₇H₇)(CO)₃]⁺[BF₄]⁻

Уравнения реакций:

2) **В** – Cr(C₆H₆)₂; сэндвичевая структура с η⁶-координированными C₆H₆

D – Cr(C₆H₆)(CO)₃; «трёхногая табуретка» с η⁶-координированным C₆H₆

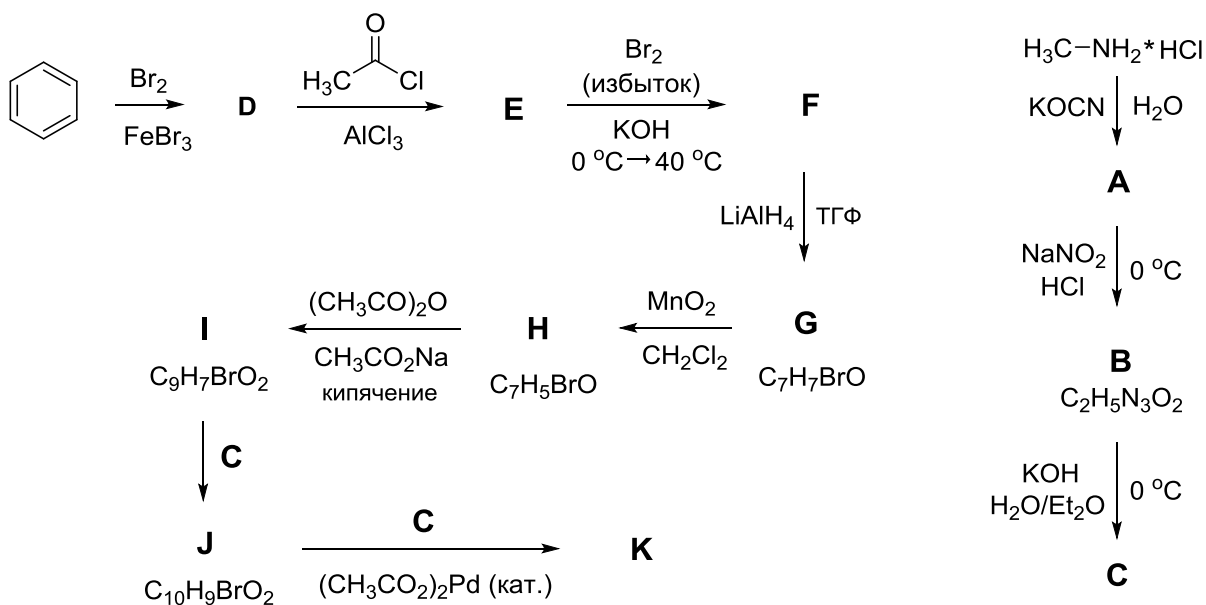
E – Cr(C₇H₈)(CO)₃; «трёхногая табуретка», циклогептатриен координируется к хрому тремя двойными связями, цикл неплоский (CH₂ группа вне плоскости).

F – [Cr(C₇H₇)(CO)₃]⁺[BF₄]⁻; «трёхногая табуретка», плоский ион C₇H₇⁺

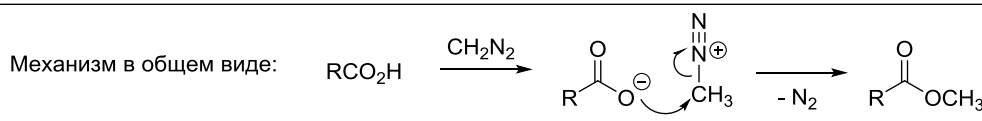
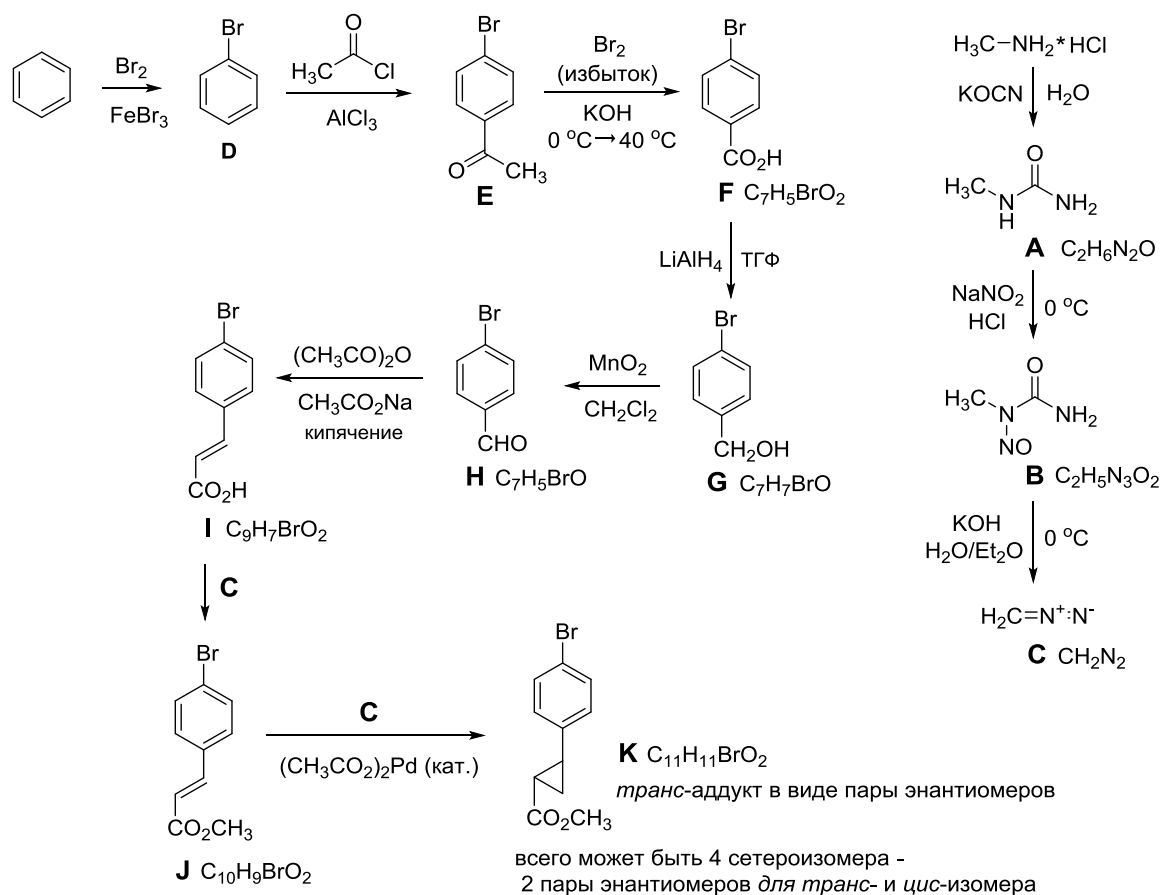
- 3) Образованию плоского иона тропиля $C_7H_7^+$ способствует ароматическая стабилизация.
- 4) Фрагментация бензола при электронном ударе приводит к осколочному иону $C_4H_4^+$ ($m/z = 52$) за счёт ухода ацетилена C_2H_2 .
- 5) Термическое разложение карбониллов металлов широко используется для получения металлических покрытий осаждением из газовой фазы (CVD-метод), что особенно удобно для труднолетучих металлов, таких как хром (молибден, вольфрам).

Задача 2. «Шифровка из лаборатории оргсинтеза». 20 баллов

Расшифруйте цепочку превращений (структуры **A-K**), учитывая, что **C** – это неустойчивое газообразное вещество, не содержащее кислорода и получаемое в виде раствора в диэтиловом эфире. Сколько стереоизомеров может быть у структуры **K**, и какой(ие) образует(ся) в результате синтеза? Предложите механизм превращения **I** в **J**.

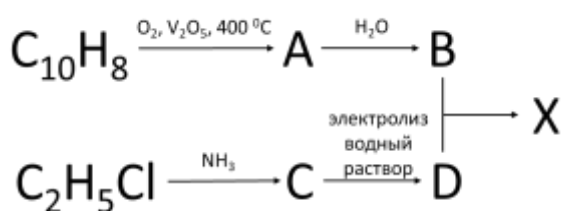


Решение



Задача 3. «Органическая соль». 15 баллов

Для исследования комплексообразования меди(II) органическим анионом, часто применяемым для синтеза металл-органических каркасных структур, была приготовлена соль X, хорошо растворимая как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких как ацетонитрил и диметилформамид. Соль X синтезируют следующим способом: в водном растворе вещества D растворяют соединение B, плохо растворимое в воде. Затем, воду из раствора удаляют сушкой под вакуумом при температуре 50°C . В результате образуется крайне гигроскопичная белая кристаллическая соль. Для идентификации полученного соединения, был проведен элементный анализ CHN, который показал, что массовые доли углерода, водорода и азота составляют 67.92, 10.37 и 6.60 %, соответственно. По данным масс-спектропии, молярная масса соединения X составляет 424 г/моль. Схема синтеза



соединений В и D приведена ниже. При синтезе соединения С реагент C_2H_5Cl берётся в избытке. Соединение $C_{10}H_8$ получают из каменноугольной смолы.

1. Приведите структурные формулы органических соединений А-D, X и уравнения химических реакций.

2. Почему испарять воду из раствора вещества X следует при низкой температуре?

Соединение X способно образовывать комплексы с ионом меди(II) в растворе ацетонитрила (CH_3CN) в соотношении металл:лиганд = 1:1, 1:2, 1:3.

3. Приведите структурные формулы образующихся комплексов в ацетонитриле, учитывая, что координационное число иона меди(II) равно 6 в данных комплексах.

Решение

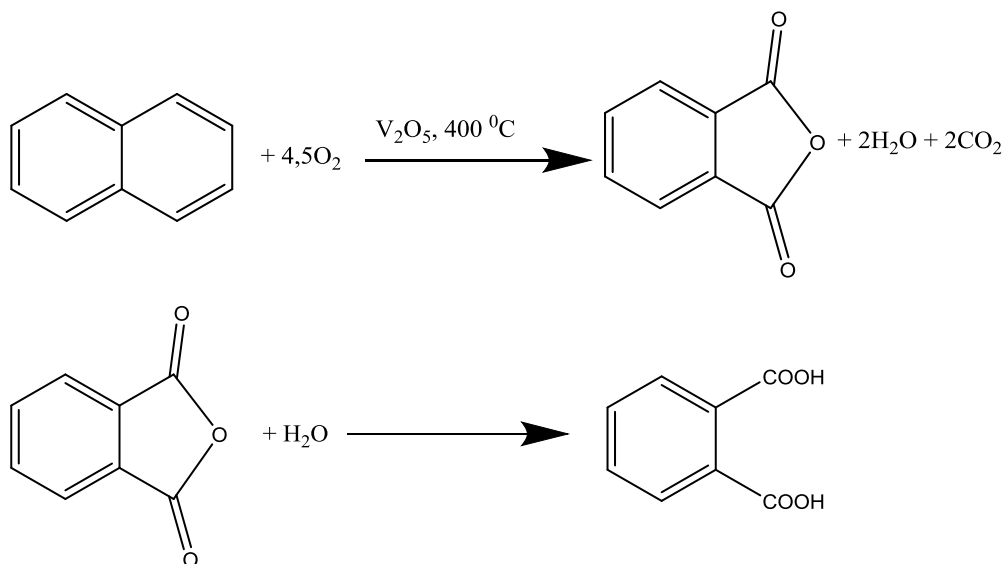
1. Заметим, что сумма массовых долей углерода, водорода и азота составляет менее 100%. Следовательно, в составе может быть ещё элементы. Исходя из схемы синтеза соединения X, можно сделать вывод, что в составе может быть только кислород.

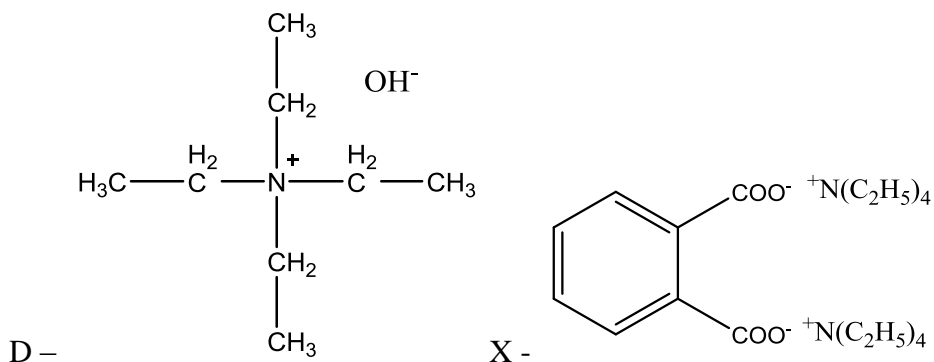
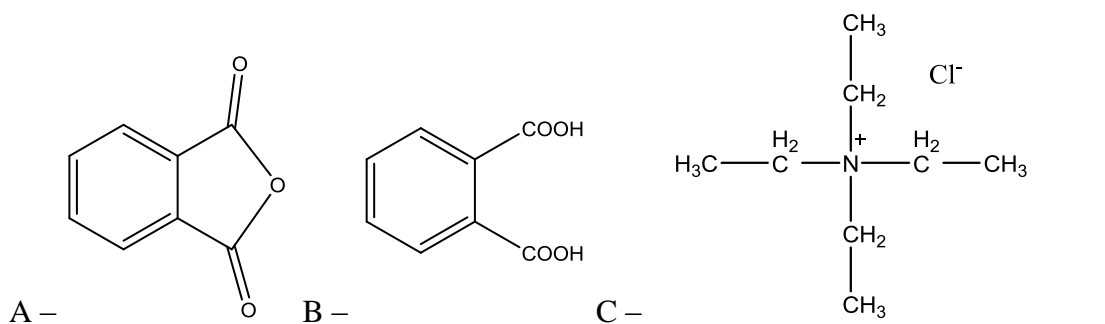
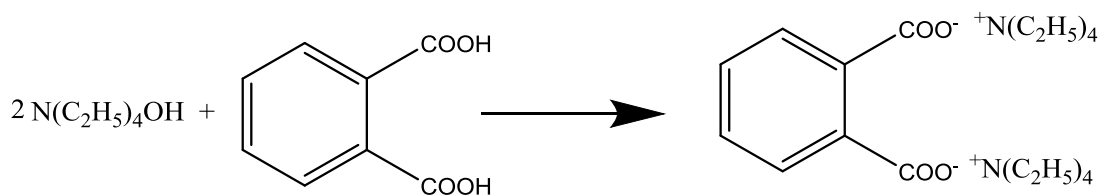
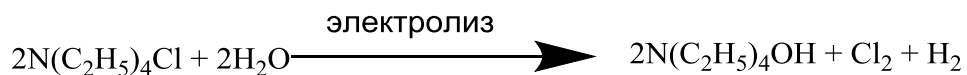
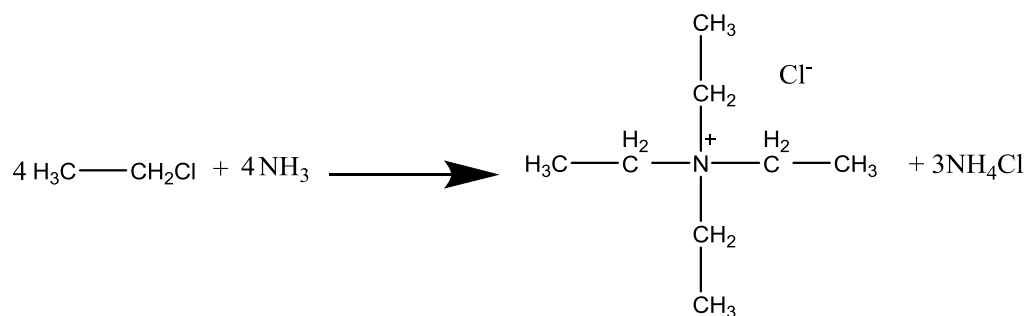
Массовая доля кислорода $\omega\%(O_2) = 100\% - (67.92 + 10.37 + 6.60\%) = 15.11\%$

Исходя из массовых долей кислорода, углерода, водорода и азота и молярной массы соединения X можно рассчитать его брутто-формулу: $C_{24}H_{44}O_4N_2$

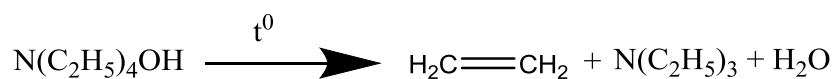
Т.к. соединение $C_{10}H_8$ получают из каменноугольной смолы, то можно предположить, что $C_{10}H_8$. Очевидно, что C_2H_5Cl - хлорэтан.

Уравнения реакций:

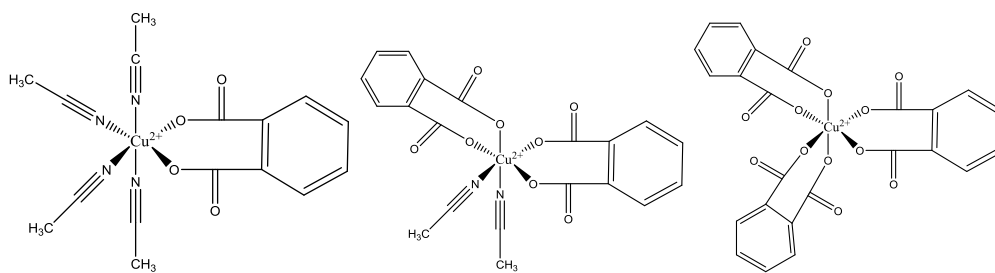




2. Вещество D – гидроксид тетраэтиламмония легко разлагается при нагревании:



3. Необходимо помнить, что растворитель также может координироваться к иону металла. Так, молекулы ацетонитрила CH_3CN координируются к иону меди(II) азотом. Координационному числу соответствует октаэдрическое окружение.



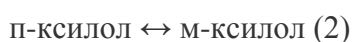
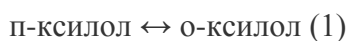
Задача 4. «Циклы с циклами», 15 баллов

Изомеризацию ксилолов проводят в промышленности при температуре 500 °С в реакторах из нержавеющей стали с катализатором HZSM-5 в кислотной форме. При времени контакта с катализатором свыше 5 часов выход продуктов перестает меняться. Определите состав смеси (в массовых долях), полученной на выходе через 6 часов после введения в реактор 40 г п-ксилола. Как изменится результат, если в реактор в тех же условиях ввести 30 г м-ксилола?

Для справки: константа равновесия и термодинамические характеристики реакции связаны соотношением $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$, $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$. Стандартные энтальпии сгорания ксилолов составляют -4551,8 кДж/моль (мета-изомер), -4552,8 кДж/моль (орто- и пара-изомеры), энтропии - 357,69; 352,75 и 352,42 Дж/(К моль) для мета-, орто- и пара-изомеров, соответственно.

Решение

В системе протекают реакции



Определим термодинамические характеристики этих процессов:

$$(1) \Delta_r H^0 = 0, \Delta_r S^0 = 0,33 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = -255,14 \text{ Дж}$$

$$(2) \Delta_r H^0 = 1000 \text{ Дж}, \Delta_r S^0 = 0,27 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = 79,13 \text{ Дж}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^0/RT); K_1 = 1,04; K_2 = 0,99$$

Тогда получаем следующие соотношения мольных долей ксилолов (мольные доли для изомеров равны массовым долям):

$$N(\text{орто})/N(\text{пара}) = 1,04$$

$$N(\text{мета})/N(\text{пара}) = 0,99$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{орто}) = 0,343, \omega(\text{пара}) = 0,330, \omega(\text{мета}) = 0,327$$

При введении другого изомера ксилола состав равновесной смеси не изменится.

Задача 5. «Тяжелая соль». 15 баллов

Непереходный металл **А** образует с элементом-неметаллом **Б** бинарное соединение, в котором массовая доля **А** равна 65,71%. Это соединение можно получить прямым синтезом при температуре порядка 900°C. Кроме того, известно, что данное бинарное соединение легко гидролизуется, причем один из продуктов гидролиза при н.у. – газ.

Простые вещества, состоящие из атомов элементов **А** и **Б** также реагируют с простым веществом, содержащим атомы элемент **В**. Образующиеся бинарные соединения взаимодействуют между собой с образованием соли (**Х**), в которой массовая доля **А** составляет 29,87%, а массовая доля **Б** – 7,79%, причем для образования соли, в ходе указанных превращений, следует взять простые вещества элементов **А** и **Б** в мольном отношении 2:1 соответственно.

- Установите элементы **А** и **Б**
- Установите элемент **В**
- Установите формулу соли **Х**
- Запишите уравнения всех описанных реакций
- Запишите уравнение взаимодействия соли **Х** с соляной кислотой при нагревании

Решение

Бинарное соединение элементов **А** и **Б** имеет вид A_nB_m , тогда, исходя из условия, можем записать:

$$\frac{65,71}{M(A)} = \frac{100 - 65,71}{M(B)}$$

Откуда получим:

$$M(A) = 1,92 M(B)$$

Воспользуемся разумным перебором:

Б	С	N	O	F	P	S	Cl
M(Б)	12	14	16	19	31	32	35,5
M(А)	23	27	30	36	59	61	68

Здесь нам подойдут:

M(А)	23	27
А	Na	Al

Отсечь нитрид алюминия можно благодаря тому факту, что его гидролиз протекает относительно трудно.

Тогда нам подходит вариант:

A = Na, B = C

Тогда формула образующейся соли имеет вид:

$\text{Na}_{2m}\text{C}_m\text{B}_p$ Из второй части условия можем записать:

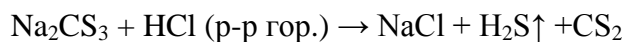
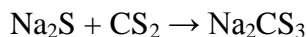
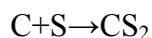
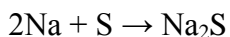
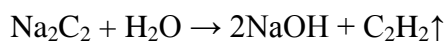
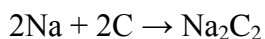
$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

Предположим, что соль содержит лишь один атом углерода, тогда:

$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

Из соображений здравого смысла нам подходит только $M(B) = 32$ г/моль, тогда **B = S**.



Задача 6. «Между двух стульев», 15 баллов

Элементы A, B, C находятся в одной группе ПС, а X и Y – в другой. Каждый из этих элементов, взятых попарно могут образовать между собой бинарные соединения, за исключением элементов B и C, а X и Y образуют между собой три бинарных соединения с массовыми долями Y 65.1%, 38.3% и 27.2%. Разность атомных масс C и B немного меньше 100. Соединения, в котором содержатся три элемента, возможны только при наличии в нем элемента A, и их качественный состав ABX, ACX и ACY. Соединение

состава ABY не устойчиво и не может быть выделено в чистом виде. Объясните причину существования тройных соединений. Почему тройные соединения с X устойчивей, чем с Y ? Как можно стабилизировать тройное соединение со следующим после Y в группе элементом? (Следующий после C элемент брать нельзя)

Решение

$A = H$, $B = K$, $C = Cs$, $X = F$, $Y = Cl$. $ABX = KHF_2$, $ACX = CsHF_2$, $ACY = CsHCl_2$. Причина образования – водородная связь, которая для фтора гораздо более стабильна. Соединение с хлором стабилизирует больший размер катиона цезия. Тройное соединение с бромом можно стабилизировать взяв больший по размеру катион, чем цезий. Т.к. Франций нельзя по условию задачи, то можно взять триметиламмоний.