

Задания первого теоретического тура

Девятый класс

Задача 9-1

Электролит – один из важных компонентов аккумулятора. Раствор неорганической соли **X** в полярном апротонном растворителе часто используется в качестве электролита для литий-ионных аккумуляторов. Один из ионов соли **X** имеет октаэдрическую структуру и состоит из элементов малых периодов. Синтез **X** проводили по следующей схеме: бесцветная жидкость **A** реагирует с веществом **B**, образуя **C** и HCl (*р-ция 1*). Вещество **C** реагирует с желто-зелёным газом **D** в соотношении 1 к 1 с образованием **E** (*р-ция 2*). Далее **E** взаимодействует с **B** с образованием **F** и HCl (*р-ция 3*). На заключительной стадии синтеза **F** реагирует с малорастворимой солью лития **G** и при этом получается **X** (*р-ция 4*).

1. Назовите по 2 вещества, являющихся полярными апротонными растворителями и неполярными апротонными растворителями.

2. Определите неизвестные вещества, если известно, что в газовой фазе молекулы **A** имеют форму тригональной пирамиды, **E** и **F** – тригональной бипирамиды. Длительное нагревание смеси **X** и Li_2CO_3 , взятых в мольном отношении 1 : 1, при $80\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию в твёрдом остатке соли **G** (*р-ция 5*), потеря массы составляет 65.54 %.

3. Напишите уравнения реакций 1 – 5, а также по одному уравнению реакции **A**, **D** и **E** с избытком раствора гидроксида натрия (реакции 6 – 8), укажите условия их проведения.

4. Изобразите все изомеры вещества **E**. Какой из них наиболее устойчив?

Задача 9-2

«Улавливай!»

На одном из химических производств лаборанты смастерили газоанализатор, включающий герметичную камеру (заполненную азотом) для прокаливания твердых веществ, соединённую с тремя U-образными трубками, через которые последовательно пропускали продукты разложения исследуемого образца. Содержимое трубок в направлении тока летучих продуктов разложения:

- 1) оксид меди (II), нагреваемый с внешней стороны трубки;
- 2) безводный сульфат меди (II);
- 3) водный раствор гидроксида бария.

Продукты разложения в трубках поглощались полностью.

Исследовали образцы трёх индивидуальных вещества **B**, **C** и **D**, обнаруженных на стадиях одного производства, и ещё три индивидуальных вещества **E**, **F** и **G** со смежных производств. Для удобства расчетов (слава лаборантам!!!) таблица результатов проведённых измерений пересчитана на одну и ту же массу единственного твердого продукта разложения **A** каждого из шести изученных веществ:

образец	m (образец), г	Δm трубки 1, г	Δm трубки 2, г	m (осадок) трубка 3, г
B	4.862	нет	+3.060	нет
C	2.856	нет	+0.306	+3.349
D	2.561	нет	+0.510	+1.116
E	2.278	-0.272	нет	+3.349
F	2.312	-0.544	+0.306	+3.349
G	4.420	-0.544	+0.918	+10.047

Вопросы:

1. Какие наблюдаются изменения внешнего вида содержимого U-образных трубок в этих опытах?
2. Определите вещества **A** – **G**, ответ обоснуйте, подтвердите расчётом. Составьте уравнение реакций разложения **D** и **G** (*р-ции 1 и 2*).
3. В промышленности **F** получают из **A** в две стадии, запишите уравнения этих *р-ций 3 и 4*.

В ответе заполните, пожалуйста, таблицу, в которой указаны формулы определенных вами веществ. Формулы веществ должны отражать не только состав, но и их строение, например, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

A	B	C	D	E	F	G

После таблицы запишите уравнения реакций *1) – 4)*.

Задача 9-3

Химия металла **X** необычна. Он растворяется в растворах кислот, щелочей и даже в растворе **A** (*р-ция 1*). Из полученного раствора может быть выделена соль **B** со структурой сульфата калия.

Для получения безводной соли **Y** используют следующую методику: простое вещество **X** хлорируют при нагревании (*р-ция 2*), в результате образуется вещество **C**. Далее при взаимодействии **C** с жидким при н.у. **D** получают **E** (*р-ция 3*), нагревая которое в вакууме до $50^\circ C$ получают **Y** (*р-ция 4*). Стоит отметить, что повышение температуры до $125^\circ C$ приводит к образованию молекулярного вещества **F** и газообразного **G** (*р-ция 5*). При упаривании раствора **Y** воде, кристаллизуется $Y \cdot 4H_2O$. При нагревании этого вещества не удается получить безводный **Y**, вместо этого при $250^\circ C$ протекает *р-ция 6*, потеря массы в которой составляет 87.80%.

Действием безводной кислоты **H** на вещество **C**, можно получить безводную среднюю соль **Z**. При действии безводной кислоты **H** на гидроксид **X** образуется вещество **I**, строение которого аналогично **F** (*р-ция 7*). **I** также образуется при термическом разложении **Z** (потеря массы 20.08%) (*р-ция 8*).

Дополнительная информация:

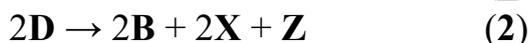
1. Кислота **H** с характерным запахом в газовой фазе присутствует преимущественно в виде димеров;
2. Бесцветная жидкость **D** может быть получена при конденсации бурого бинарного газа **G**;
3. **A** – кислая аммонийная соль слабой одноосновной кислоты;
4. Из 37.0 мг **X** можно получить не более 1.3016 г **E**.

Вопросы:

1. Определите вещества **A – I**, ответ обоснуйте!
2. Запишите уравнения реакций **1 – 8**.
3. Изобразите структуры веществ **F** и **H** в газовой фазе;
4. Соединения металла **X** при попадании в лёгкие человека вызывают болезнь, назовите её.

Задача 9-4

Превращение доступного соединения **X** в простые вещества **Y** и **Z** является одной из главных проблем современной энергетики и уже много лет занимает умы исследователей в этой области. Один из химических циклов, предложенных для переработки **X** в продукты **Y** и **Z**, включает три процесса:



Известно, что при нормальных условиях вещество **A** – твёрдое, **D** и **X** – жидкие, а **Y**, **Z**, **B** и **C** – газы. Плотность газовой смеси **A** и **Y**, образующейся в *p-цикл* **3** при 450 °С при общем давлении 1 атм, равна 2.156 г/л, а плотность газообразной смеси продуктов *p-цикл* **2** при 830 °С и общем давлении 1 атм составляет 0.433 г/л.

1. Запишите суммарное уравнение реакции, для проведения которой используется описанный цикл (можно использовать буквенные обозначения).
2. Установите формулы всех неизвестных веществ. Ответ подтвердите расчётом.
3. Предложите альтернативный способ превращения **X** в **Y** и **Z**.

Температурные зависимости стандартных энергий Гиббса (в Дж/моль) реакций **1** и **2** имеют следующий вид:

$$\Delta_r G^\circ (1) = -56100 + 125.5 \cdot (T / K)$$

$$\Delta_r G^\circ (2) = 551000 - 764.8 \cdot (T / K)$$

Первый процесс - экзотермический, поэтому для эффективного протекания реакции необходимо отводить тепло. Вторая реакция, напротив, требует нагревания.

4. Установите температуру, выше которой реакция **1** становится самопроизвольной при стандартных давлениях газообразных участников, и температуру, выше которой предпочтительно проводить реакцию **2**, при стандартных давлениях реагентов и продуктов.

Реакции 1-3 проводят в существенно различных условиях, поэтому агрегатные состояния некоторых реагентов в них различаются. Например, реакция 3 эндотермична ($\Delta_r H^\circ(3) = 9.2 \text{ кДж/моль}$) и требует нагревания. Если привести термодинамические функции к единым условиям, то выражение для стандартной энергии Гиббса реакции 1 примет вид:

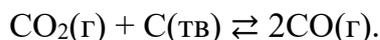
$$\Delta_r G^\circ(1^*) = -42900 - 316.2 \cdot (T / K)$$

5. Рассчитайте совокупный тепловой эффект превращения X в Y и Z.

Задача 9-5

Гетерогенное равновесие

1. В замкнутый сосуд объёмом 1.10 л, содержащий некоторое количество графита, поместили 17.6 г CO_2 . Сосуд нагрели до 1000°C , в результате установилось равновесие



Средняя молярная масса газовой смеси в сосуде в состоянии равновесия оказалась равна 32 г/моль.

Рассчитайте общее равновесное давление в сосуде (в бар), равновесные парциальные давления CO_2 и CO (в бар) и константу равновесия K_p протекающей в сосуде реакции.

2. Сколько граммов CO_2 нужно поместить в сосуд при условиях из пункта 1, чтобы средняя молярная масса газовой смеси в состоянии равновесия оказалась равна 36 г/моль?

3. Если в равновесную смесь добавить He при постоянном объёме до увеличения общего давления в 2 раза, как это повлияет на равновесное количество CO ? Дайте качественный (без расчёта) ответ: а) увеличится, б) уменьшится, в) не изменится, г) недостаточно данных для ответа. Объясните свой ответ (ответ без объяснения не засчитывается).

4. Если в равновесную смесь добавить He при постоянном давлении до увеличения общего объёма в 2 раза, как это повлияет на равновесное количество CO ? Дайте качественный (без расчёта) ответ: а) увеличится, б) уменьшится, в) не изменится, г) недостаточно данных для ответа. Объясните свой ответ (ответ без объяснения не засчитывается).

5. Пусть в сосуде изначально находилось 7.2 г графита. Сколько граммов CO_2 нужно поместить в сосуд при условиях из пункта 1, чтобы при установлении равновесия осталось следовое (близкое к нулю) количество графита?

Необходимая информация: K_p – константа равновесия, выраженная через парциальные давления участников реакции (в бар). $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$. Во всех расчётах газы считайте идеальными.

Десятый класс

Задача 10-1

Золотая середина

Металлы **X** и **Y** обычно встречаются в земной коре в близких по составу мышьяковосульфидных рудах. Несмотря на близость в Периодической системе, свойства этих металлов достаточно сильно отличаются. Они образуют сульфиды **A₂** и **B₂** аналогичного состава, в которых массовая доля серы различается на 0.93%.

Оксид **B₁** напрямую образуется при обжиге чёрного сульфида **B₂** (*р-ция 1*). В то время как для получения оксида **A₁** с аналогичной брутто-формулой требуется значительно большее число стадий исходя из чёрного сульфида **A₂**. Его обжиг приводит к образованию наиболее устойчивого оксида **X** – соединения **A₃** (*р-ция 2*). Оно легко растворяется в соляной кислоте с образованием окрашенного раствора вещества **A₄** (*р-ция 3*), при добавлении к которому смеси гипохлорита и гидроксида натрия образуется чёрный осадок **A₅** (*р-ция 4*), который при осторожном нагревании разлагается до оксида **A₁** (*р-ция 5*).

При растворении оксида **B₁** в концентрированной соляной кислоте происходит выделение жёлто-зелёного газа и образуется интенсивно-синий раствор соединения **B₃** (*р-ция 6*). При добавлении к нему избытка смеси гипохлорита и гидроксида натрия образуется буро-коричневый осадок **B₄** (*р-ция 7*), состав которого аналогичен веществу **A₅**.

Дополнительная информация:

1. Нагревание **B₁** в токе водорода при 700 °С приводит к потере массы 26.58%.
2. Для анализа состава навеску **A₅** ($m = 235.4$ мг) растворили в растворе HCl, раствор перенесли в колбу на 50мл. На титрование аликвоты 10.0 мл в среднем ушло 10.27 мл 0.050 М раствора Трилона-Б*.

Задания:

1. Установите элементы **X** и **Y**.
2. Определите молекулярные формулы соединений **A₁-A₅** и **B₁-B₄**.
3. Напишите уравнения *реакций 1 – 7*.
4. В какой цвет окрасится раствор вещества **B₃** при добавлении избытка гидроксида натрия? Напишите уравнение протекающей *р-ции 8* и приведите формулу образующегося вещества **B₅**.
5. Определите степени окисления и координационные числа всех катионов, входящих в состав **B₁**. В каком известном структурном типе кристаллизуется это соединение?

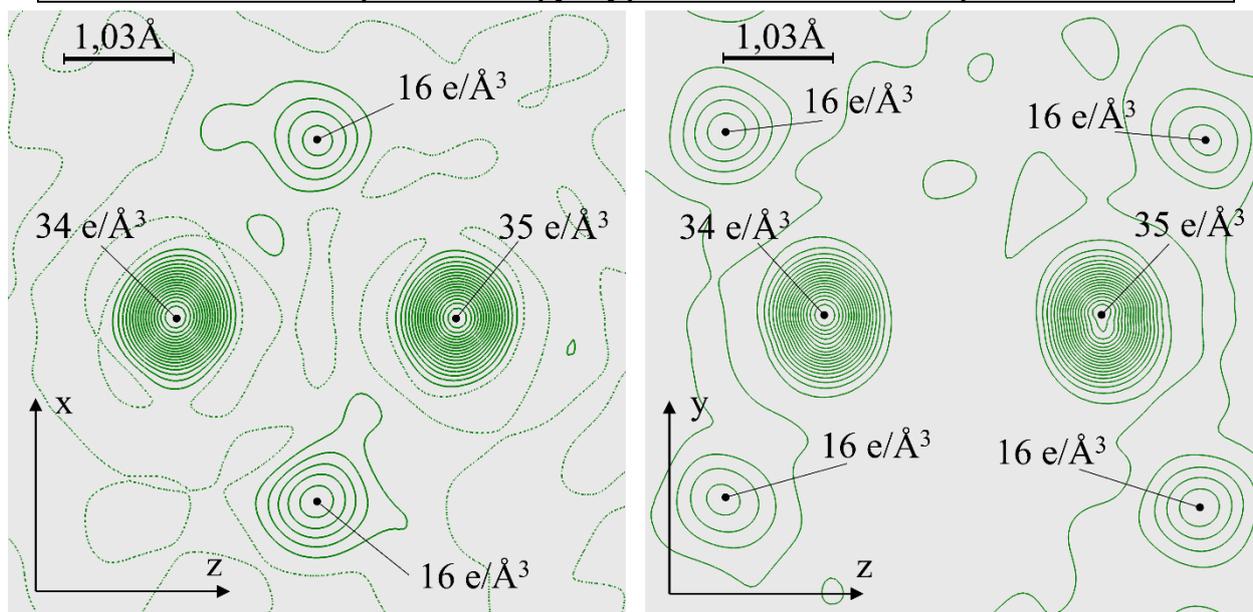
* Динатриевая соль ЭДТА

Задача 10-2

Элементы $\text{Э}^1 - \text{Э}^5$ одной группы Периодической системы образуют соединения, отвечающие простейшей формуле $\text{Э}(\text{CH}_3)_n$. Все пять соединений сильно летучие, самовоспламеняются на воздухе и бурно реагируют с водой. Некоторые свойства этих соединений представлены в таблице.

	При 25°C	$T_{\text{кип}}$ при 760 мм.рт.ст.	Среднее расстояние Э-С*	Окраска пламени
$\text{Э}^1(\text{CH}_3)_n$	Бесцветная жидкость	56°C	1.96 Å	
$\text{Э}^2(\text{CH}_3)_n$	Бесцветный газ	-20°C	1.56 Å	зеленая
$\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$	Бесцветная жидкость	125°C		
$\text{Э}^4(\text{CH}_3)_n$	Белые кристаллы	разл. со взрывом при 90°C 56°C при 38 мм.рт.ст. 65°C при 55 мм.рт.ст.	2.21 Å	
$\text{Э}^5(\text{CH}_3)_n$	Белые кристаллы	134°C (начало разл. при 101°C)	2.15 Å	фиолетовая

* по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов



2 сечения экспериментального распределения электронной плотности в кристалле $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$; отмечены максимумы электронной плотности

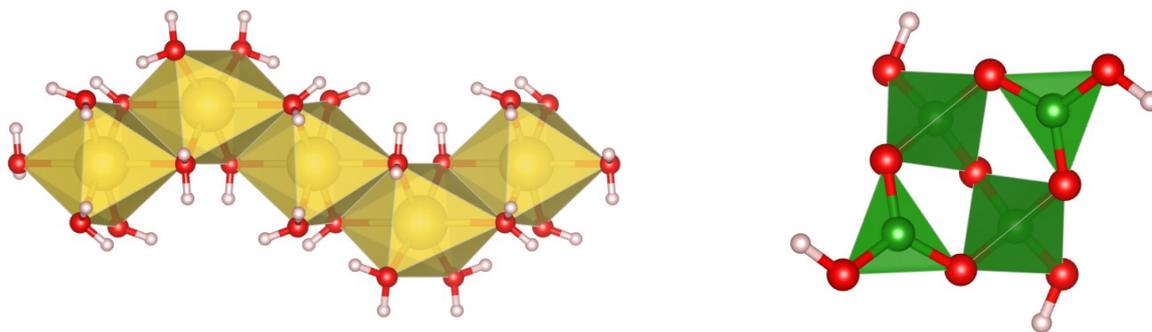
Задания:

1. Рассчитайте, какой могла бы быть температура кипения $\text{Э}^4(\text{CH}_3)_n$ при давлении 760 мм.рт.ст., если бы оно не разлагалось. Используйте зависимость давления пара от температуры (в Кельвинах) $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$.
2. По рисунку оцените длины связей $\text{Э}^3\text{-C}$ с точностью до 0,01 Å. Измеряйте расстояния линейкой с точностью до 1 мм. Учтите, что электронная плотность, соответствующая атомам водорода, не показана. Погрешность электронной плотности $\pm 1 \text{ e}/\text{Å}^3$.
3. Установите элементы $\text{Э}^1 - \text{Э}^5$. Объясните изменение температур кипения и длин связей Э-C .
4. Приведите структурные формулы $\text{Э}^4(\text{CH}_3)_n$ и $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$ (стерео-вид с обозначением всех связей, образуемых атомами углерода).
5. Какова природа связей $\text{Э}^3\text{-C}$ в $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$?
6. Для $\text{Э}^3(\text{CH}_3)_n$ напишите реакции полного гидролиза и полного сгорания.

Задача 10-3

«Золотой стандарт»

Кристаллическое соединение **A**, используемое в качестве стандарта в аналитической химии, имеет довольно интересную структуру. Катионы натрия окружены молекулами воды и формируют бесконечные цепочки, а молекулярный анион состоит из нескольких полиэдров (зеленые атомы -элемент **X**), объединенных мостиковыми атомами кислорода. Фрагменты описанных структур представлены на картинке:



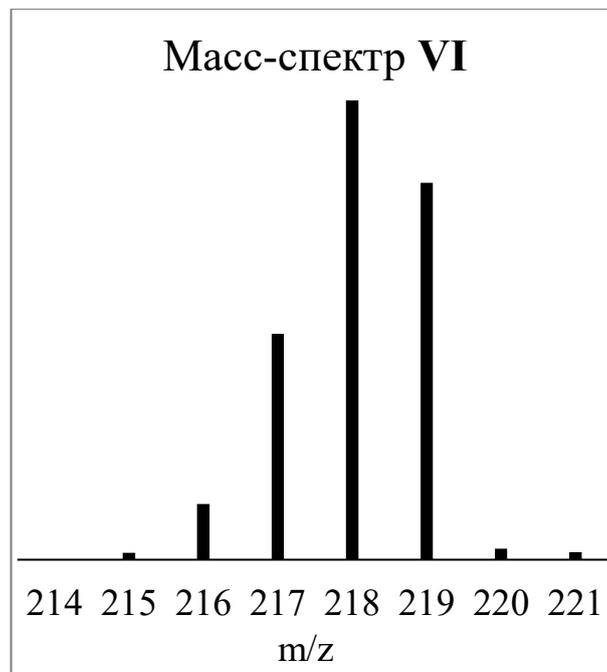
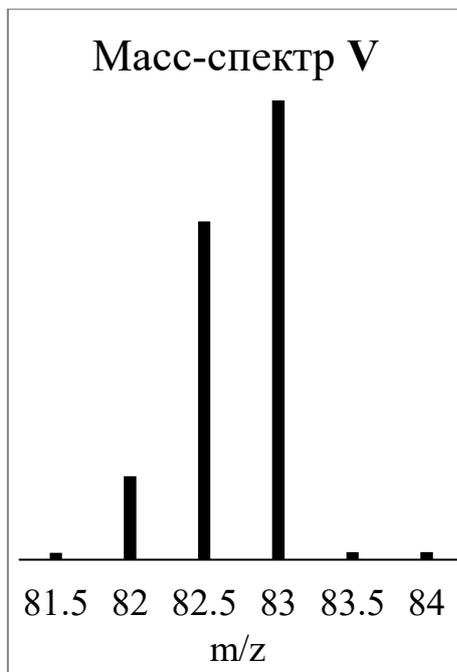
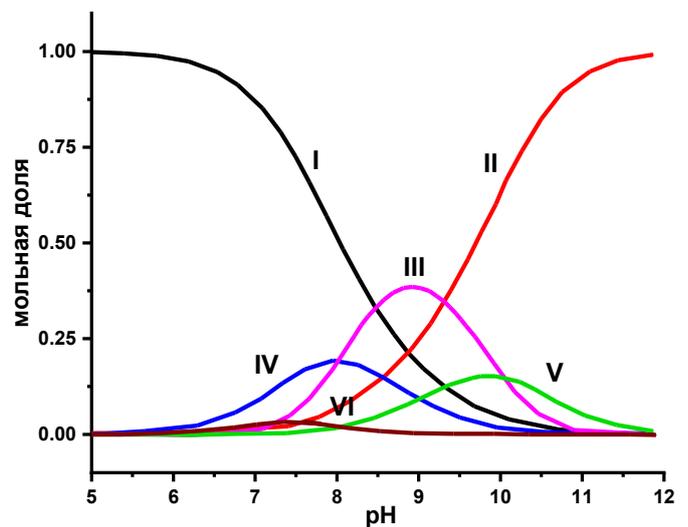
1. Определите соединение **A**, если известно, что на один молекулярный анион приходится два катиона натрия. Приведите тривиальное название **A**.
2. Для стандартизации каких веществ применяется **A**? Приведите уравнение реакции.

В растворах анион **A** гидролизуеться, при этом реализуются равновесия между различными частицами. Реальный состав раствора зависит от pH и концентрации **A**. Для некоторых равновесий экспериментальными методами были определены константы, рассчитанные кривые распределения частиц **I-VI** представлены на

графике. Частица **III** соответствует аниону **A**. При нагревании **I** до 80-100°C образуется вещество **B**, имеющее молекулярное строение, частицы **IV** и **V** являются сопряженными **B** основаниями.

Для исследования строения частиц применяются различные методы, среди них наиболее информативными являются ЯМР спектроскопия на ядрах **X** и масс-спектрометрия. Так было получено, что:

- В масс-спектре анионам **V** и **VI**, содержащим только самые распространённые изотопы соответствуют сигналы с $m/z = 83$ и 219 соответственно.



- Некоторые катионы способны избирательно осаждать приведенные анионы, что также используется для анализа. Так ЯМР спектр калиевой соли **VI** показывает наличие двух типов атомов **X**.

3. Определите состав частиц **I**, **II**, **IV** – **VI** и **B**. Изобразите строение **IV** и **VI**, если в них присутствуют схожие структурные фрагменты. Молекулы **B** имеют ось симметрии третьего порядка, то есть при повороте относительно оси на 120° молекула совмещается с первоначальной структурой.

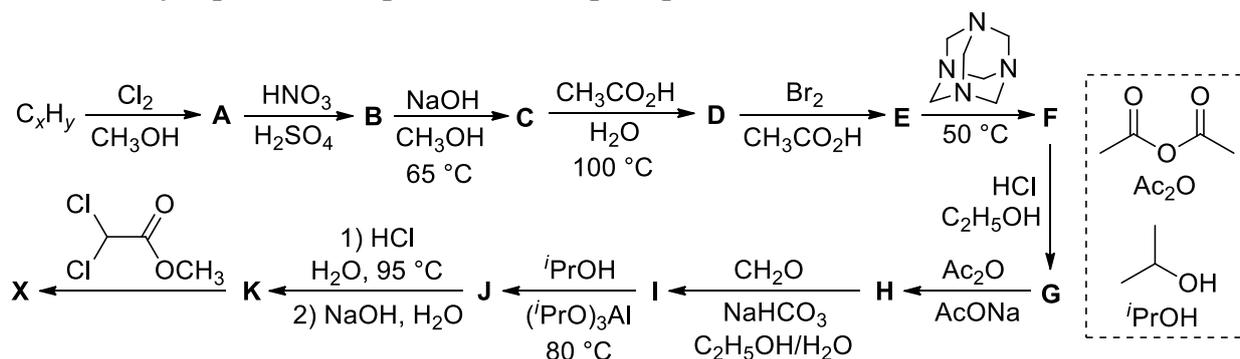
4. Качественно объясните, как изменятся кривые распределения при уменьшении общей концентрации частиц в 10 раз. Приведите необходимые для обоснования уравнения реакций (не менее одного).

Задача 10-4

Пары углеводорода C_xH_y (1.175 л при 300 °С и 1 атм), являющегося продуктом крупнотоннажного производства, смешали со стехиометрическим количеством кислорода и сожгли полученную смесь в закрытом сосуде. После полной конденсации паров воды (1.8 г) давление уменьшилось в 1.375 раза по сравнению с давлением исходной смеси.

1. Рассчитайте молекулярную формулу C_xH_y и напишите его структурную формулу.

C_xH_y является исходным соединением в приведённом ниже промышленном синтезе популярного лекарственного препарата **X**.



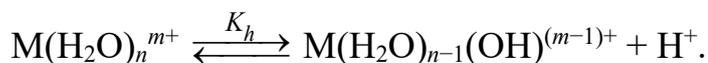
2. Напишите структурные формулы соединений **A** – **K** и **X**. Учтите, что по данным элементного анализа в веществе **G** 16.37 масс. % хлора, а **C** этот элемент не содержит; также известно, что в веществе **J** 11.02 масс. % азота.

3. Предложите синтез **D** из другого продукта крупнотоннажного производства состава C_nH_m , если известно, что $y/x = m/n$.

Задача 10-5

Термодинамика гидролиза

Большинство катионов металлов в растворе гидролизуются. Основное равновесие гидролиза, которое устанавливается в случае произвольного аквакатиона $M(H_2O)_n^{m+}$, можно описать уравнением:



В термодинамике таких процессов решающую роль играет сольватация ионов-реагентов и ионов-продуктов молекулами воды.

1. Используя обозначение $\Delta_s H$ для энтальпии сольватации (энтальпии перевода частицы из газовой фазы в раствор) и A_H для сродства к протону (энтальпии присоединения протона к частице в газовой фазе), запишите выражение для энтальпии гидролиза ($\Delta_h H$) через указанные выше характеристики ионов $M(H_2O)_n^{m+}$, $M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}$, H^+ . Также ответьте на качественные вопросы (в каждом случае кратко объясните):

а) каков знак каждого слагаемого в полученном выражении?

б) какой из ионов ($M(H_2O)_n^{m+}$, $M(H_2O)_{n-1}(OH)^{(m-1)+}$, H^+) обладает наибольшей

по модулю $\Delta_s H$?

в) какое из слагаемых вносит наибольший вклад в значение энтальпии гидролиза катиона, если известно, что гидролиз катиона – обычно эндотермический процесс?

2. Обычно стандартное изменение энтропии гидролиза отрицательно. Коротко объясните, с чем это связано.

3. Как обычно с температурой изменяется (возрастает, убывает или не изменяется):

а) стандартное изменение энергии Гиббса процесса гидролиза;

б) степень гидролиза катиона?

Коротко объясните.

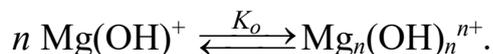
Для многих катионов удаётся зафиксировать ступенчатый гидролиз. Например, в случае хрома(III) концентрации $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ сравниваются при $\text{pH} = 6.9$, а при $\text{pH} = 8.7$ в растворе присутствуют ионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ в соотношении 1:10.

4. Рассчитайте K_{h1} и K_{h2} ионов хрома(III) в водном растворе. Приведите ваши выкладки.

Такие катионы, как Eu^{3+} , существуют в растворе в виде равновесной смеси аквакатионов с разным КЧ: в случае европия – $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ и $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, каждый из которых имеет свою константу гидролиза (обозначим их K_9 и K_8 , соответственно). pH -метрически при этом можно измерить только общую константу гидролиза катионов европия ($K_{\text{эфф}}$), в которой в качестве $[\text{EuOH}^{2+}]$ выступает сумма концентраций гидроксокатионов с двумя разными КЧ, и в роли $[\text{Eu}^{3+}]$ – сумма концентраций аквакатионов с двумя разными КЧ.

5. Обозначив константу равновесия $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ через K , получите выражение для $K_{\text{эфф}}$ через K , K_9 и K_8 . Приведите ваши выкладки.

Для различных многозарядных катионов в растворе возможна олигомеризация гидроксокатионов. Так, для катиона магния (константа гидролиза $K_h = 10^{-11.44}$) равновесие олигомеризации имеет вид:



Для определения n приготовили достаточно концентрированный раствор соли магния с $\text{pH} = 9.00$, в котором степень гидролиза составила $\alpha_1 = 1.31\%$ (то есть 1.31% из всех атомов магния присутствует в растворе в виде гидроксокатионов $\text{Mg}(\text{OH})^+$ и $\text{Mg}_n(\text{OH})_n^{n+}$). После разбавления в 2 раза раствора с сохранением pH степень гидролиза упала до $\alpha_2 = 0.48\%$.

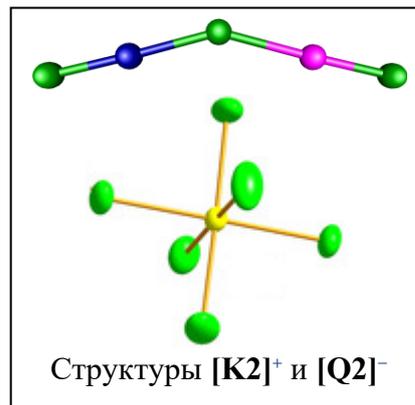
6. Используя разумные приближения (связанные с малостью степени гидролиза), найдите n . Приведите ваши выкладки.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Наручники для аниона – клетка для катиона?

Существуют ли действительно некоординирующиеся анионы? Разве не здорово было бы иметь возможность получать любые сумасшедшие, красивые или просто полезные катионы? В конденсированных фазах целевой катион должен быть связан с подходящим анионом. Это момент, когда возникают трудности и многие замечательные, волнующие идеи заканчивают в раковине из-за координации или разложения аниона. Однако, возможно, эти проблемы можно преодолеть с помощью новых слабокоординирующих анионов, часто такие анионы содержат в своём составе элемент **X**.



1. Приведите формулы двух слабокоординирующих анионов, не содержащих **X**, один из них точно содержится в таблице растворимости.

Заметим, что вещества **A – F** содержат в своем составе элемент **X**.

Соль, формулу которой можно записать в виде $[K1^+][Q1^-]$, синтезируют следующим образом: тетрагидридоалюминат лития смешивают с жидким веществом **A** ($\omega(H) = 0.427\%$), при этом образуется комплексная соль **B**. Затем вещество **B** вводят в реакцию со фторидом серебра, при этом получается вещество **C**. Наконец, соль **C** вводят в реакцию с эквимольным количеством бинарного вещества **Y** ($\omega(C) = 2.31\%$), при этом образуется соль $[K1^+][Q1^-]$. Для анализа навеску соли $[K1^+][Q1^-]$ массой 0.1023 г поместили в слой порошка оксида магния и нагревали в токе кислорода при 950 °С. Образовавшийся газ пропустили через серебряную сетку, затем охладили и последовательно пропустили через колонки с $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$. Масса колонки с гидроксидом кальция увеличилась на 56.3 мг.

Вещество **A** – одноосновная кислота с $K_a = 3.16 \cdot 10^{-6}$, раствор 0.771 г этой кислоты в 1.00 л воды имеет $pH = 4.00$.

2. Напишите формулы веществ **A – C**, **Y** и формулу соли $[K1^+][Q1^-]$. Ответ подтвердите расчётом.

Ещё одно интересное пятиэлементное соединение формулу которого можно записать в виде $[K2^+][Q2^-] \cdot 0.5E \cdot 2D$ ($\omega(As) = 13.33\%$, $\omega(D) = 7.12\%$), получают при взаимодействии трёхэлементной соли **F** ($\omega(As) = 22.09\%$) с бинарным веществом **E** в среде жидкого при -78 °С бинарного вещества **D**, которое играет роль растворителя. При -60 °С $[K2^+][Q2^-] \cdot 0.5E \cdot 2D$ в растворе в присутствии избытка **E** протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием четырех продуктов, среди которых можно найти соль $[K3^+][Q2^-]$.

3. Запишите формулы веществ **D – F** и формулу четырёхэлементной соли

$[K_3^+][Q_2^-]$, если её можно представить как продукт реакции соединения веществ **F** и **E**. Напишите уравнение реакции $[K_2^+][Q_2^-] \cdot 0.5E \cdot 2D$ с избытком вещества **E** при $-60^\circ C$ и формулу соли $[K_3^+][Q_2^-]$.

4. Предложите способ синтеза простого вещества, образованного элементом **X**, используя в качестве единственного источника **X** вещество **D**, а также исходя из любых химических реагентов без использования электролиза. Напишите уравнение (-я) реакции(-й).

Задача 11-2

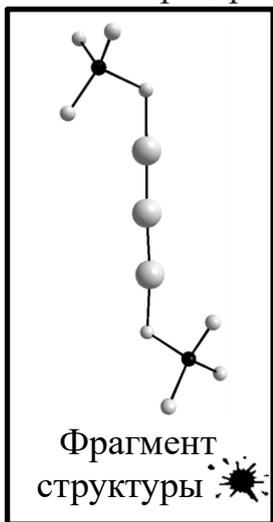
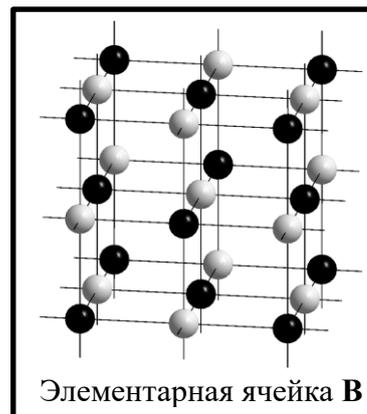
Студентка А опять всё испортила и поставила (совершенно случайно!) одинаковых ячеек: не сердитесь на неё, пожалуйста...

С уважением, доцент ✨

Серебро из глины и основатель Фив

B – токсичное соединение со структурой каменной соли является важным полупроводниковым материалом и используется как основное сырьё для производства соединений металла **C**. Для получения **D** вещество **B** ✨ируют при $500-600^\circ C$, молярная масса выделяющегося в этой реакции газа примерно в 4 раза меньше молярной массы **B** (*p-ция 1*).

Гигроскопичное вещество **E** (соединение элемента **A**) растворяется в ацетонитриле, а в присутствии рид-ионов образует ✨шлексную частицу **F**, фигурирующую в механизме ацилирования и алкилирования по Фриделю-Крафтсу. В частице **F** центральный атом имеет тетраэдрическое окружение.



В 1890 году получено черное бинарное вещество **I** ($\omega(C) = 64, \text{ ✨\%}$), в котором, как считалось, металл **C**

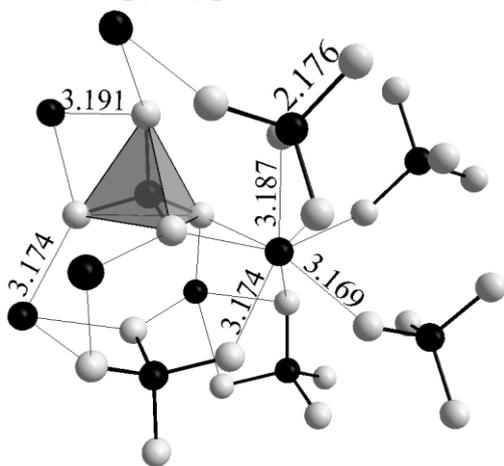
находится в необычной для него степени окисления. Но позже было доказано, что **I** – это смесь **D** и металла **C**.

В 1961 году из расплава, содержащего **D** и **E**, с добавлением **C** в присутствии влаги получили диамагнитные бледно-желтые иглы ионного вещества $[J][F]_2$, которое оказались первым соединением, действительно содержащим металл **C** в необычной для него степени окисления ✨

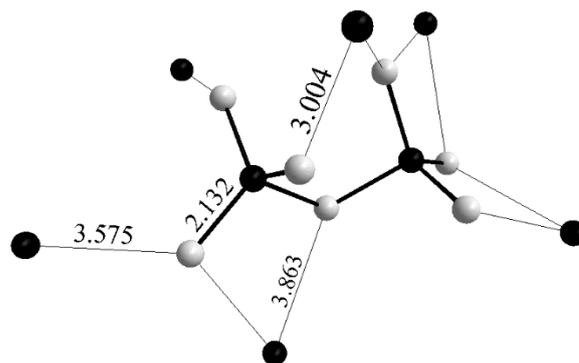
Образование катионов, подобных **J** более характерно для элемента **H**. ✨зрачные иглы соединения **O** сходного по строению с $[J][F]_2$ могут быть получены при охлаждении горячего раствора в бензоле смеси ✨ридов **H** и **G**, взятых в мольном отношении 1:2. Если же в горячий бензольный раствор кроме упомянутых ридов поместить простое вещество **H**, то вместо бесцветных

кристаллов **O** образуются желтые кристаллы **N** (*p-ция 2*). Замена ~~э~~рида **G** на вещество **E** даст вместо **N** гигроскопичное вещество **L**, содержащие комплексный анион **[F]** ($\omega(\mathbf{F}) = 35\%$).

Бинарное вещество **E** образует молекулярные кристаллы, а для элемента **G** характерно образование ряда ионных ридов. На рисунке представлены фрагменты структур 2-х таких соединений:



фрагмент структуры **S**



фрагмент структуры **P**

При взаимодействии избытка простого вещества **A** с высшим ~~э~~ридом **G** (*p-ция 3*) образуется соединение **R**, его строение подобно **S**.

Дополнительная информация:

1. Плотность **B** равна 8.240 г/см³, параметры эл. ячейки: $a = b = c = 4.695 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2. Элементы **C** и **H** находятся в n -группе, а **A** и **G** в $(n + 1)$ -группе таблицы Д.И. Менделеева.
3. **I** приняли за индивидуальное соединенине, потому что его «формула» может быть записана как $m\mathbf{C} \cdot h\mathbf{D}$, где m и h – небольшие простые числа.
4. Ион **J** диспропорционирует в водном растворе. При помещении 976 мг $[\mathbf{J}][\mathbf{F}]_2$ в воду после завершения реакции образуется 195 мг осадка (*p-ция 4*).
5. **N** и **L** изоструктурны.
6. Массовая доля **H** в **O** и **N** различается на 10.05%.
7. Для фрагмента структуры **S** тонкими линиями указаны все ближайшие ионные связи отмеченных черного атома и тетраэдра. На фрагменте **P** указаны ближайшие ионные связи ковалентного аниона. Расстояния указаны в \AA .

Вопросы:

1. Определите элементы **A, C, G, H**, а также все зашифрованные в условии задачи соединения и частицы. Ответ обоснуйте и, если возможно, подтвердите расчетом. В решении заполните таблицу

B	D	E	F	I	J	L	N	O	P	R	S

2. Запишите уравнения реакций 1 – 4.

3. Как и с какими элементами связано название задачи?

4. Почему $[J][F]_2$ диамагнитно?

Задача 11-3

«In medias res»

Соли **X, Y** и **W** представляют собой бесцветные кристаллические вещества. При растворении в воде эти соли количественно разлагаются с образованием многокомпонентных растворов. Для определения состава солей провели два эксперимента. Сначала в 100 мл воды растворяли по 4.00 г соли, а затем добавляли избыток раствора нитрата серебра. Выпадавшие осадки отфильтровывали, после чего взвешивали (**опыт I**).

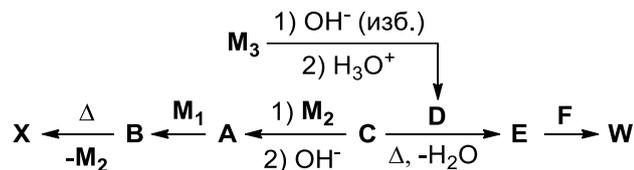
Полученные после **опыта I** фильтраты переносили в устойчивые к повышенному давлению ампулы, затем добавляли избыточное количество аммиачного раствора гидроксида серебра. Ампулы с полученным раствором запаивали и нагревали. При этом образовывалось некоторое количество тёмно-серого осадка; после прекращения образования осадка раствор остужали, затем осадок отфильтровывали и взвешивали (**опыт II**).

Массы осадков, полученных при проведении опытов, приведены ниже.

Соль	X	Y	W
Опыт I	... + AgNO ₃		
Масса осадка, г	5.076	6.129	8.960
Цвет осадка	жёлтый	белый	
Опыт II	... + [Ag(NH ₃) ₂]OH		
Масса осадка, г	9.331	18.45	6.744
Цвет осадка	тёмно-серый		

1. Определите состав солей **W – Y**, ответы подтвердите расчётом и объясните ход решения. Предложите структурные формулы катионов, входящих в состав этих солей.

Соли **X** и **W** можно синтезировать по следующей схеме превращений:



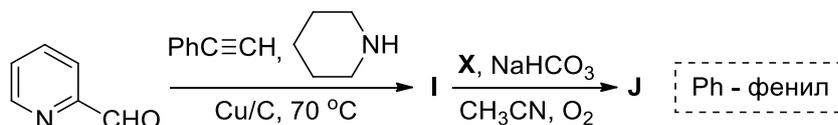
Буквами $\text{M}_1 - \text{M}_3$ обозначены соединения, содержащие одни и те же три элемента. Побочные неорганические продукты реакций на схеме не приведены, везде, где не указано иное, вещества реагируют в мольном соотношении 1 : 1. При действии F на E также выделяется резко пахнущий газ G неорганической природы, при растворении в воде дающий кислую реакцию среды.

2. Напишите структурные формулы веществ $\text{A} - \text{F}$ и молекулярные формулы веществ $\text{M}_1 - \text{M}_3$ и G .

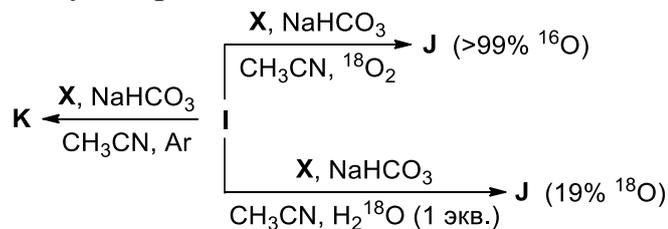
Соль W является весьма реакционноспособной, например, она может реагировать с анизолом (метоксибензолом). Обработка полученного после этой реакции раствора водой приводит к образованию вещества H с пряным запахом в качестве основного продукта.

3. Напишите структурную формулу вещества H .

Соль X можно использовать как реагент в органическом синтезе для самых разных приложений. В 2022 году исследователи из университета Аликанте (Испания) сообщили об использовании X (его генерировали *in situ*) для функционализации некоторых ароматических систем по приведённой ниже схеме.



Для исследования механизма последней стадии была предпринята попытка провести реакцию в атмосфере аргона, однако при этом продукт J практически не образовался (вместо него был получен продукт K). На воздухе реакция прошла успешно, однако при проведении реакции в атмосфере изотопно обогащённого кислорода $^{18}\text{O}_2$ продукт J не оказался обогащён изотопом ^{18}O . При добавлении же небольшого количества изотопно обогащённой воды H_2^{18}O в реакционную смесь на воздухе продукт оказывается в значительной степени обогащён изотопом ^{18}O . Описанные превращения суммированы на схеме ниже.



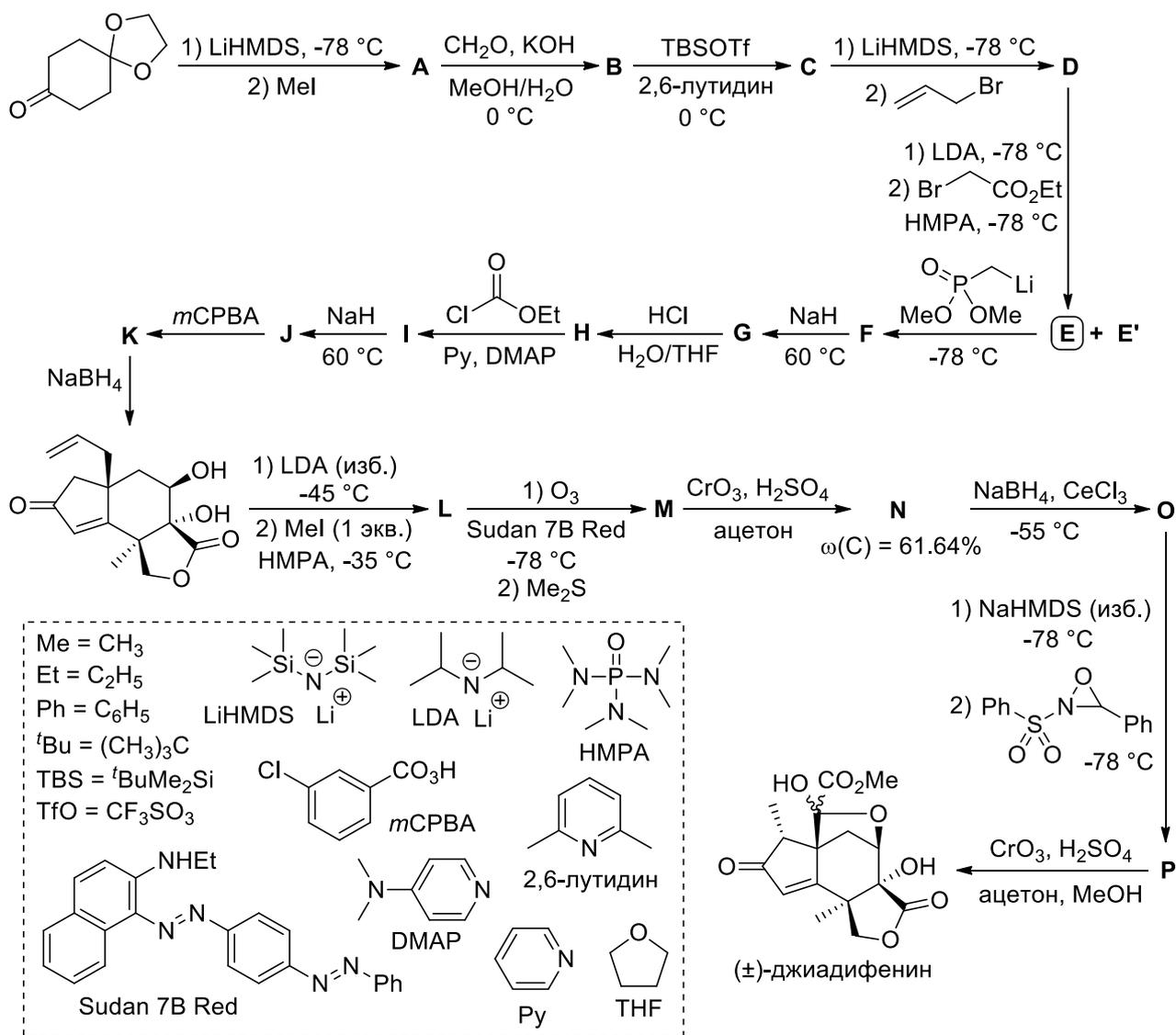
4. Напишите структурные формулы веществ $\text{I} - \text{K}$. На основании вышеописанных данных предложите механизм превращения $\text{I} \rightarrow \text{J}$ (можно изобразить схему или подробно описать словами). Для вещества I известны спектральные данные:

- ЯМР ^1H : δ 1.44 (квинтет, 2H), 1.70 (м, 4H), 2.98 (т, 4H), 6.03 (т, 1H), 6.34 (т, 1H), 6.75 (с, 1H), 7.08 (т, 1H), 7.14–7.24 (м, 2H), 7.37 (д, 2H), 7.55 (д, 1H), 7.93 (д, 1H) (с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет);
- ЯМР ^{13}C : δ 24.9, 27.1, 55.7 (соответствуют атомам углерода CH_2 -групп), 106.6, 111.0, 114.6, 118.5, 121.8, 126.8, 128.2, 129.2 (соответствуют атомам углерода CH -групп), 122.8, 126.1, 132.1, 133.3 (соответствуют четвертичным атомам углерода);
- по данным масс-спектрометрии высокого разрешения масса молекулярного иона 276.1593 г/моль.

Задача 11-4

Нейротрофины – вещества, поддерживающие жизнеспособность нейронов, а также индуцирующие их развитие, активность и апоптоз. Присутствующие в организмах нейротрофины представляют собой белковые молекулы. Снижение активности естественных нейротрофинов в организме человека приводит к прогрессированию ряда нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона и болезнь Гентингтона. Однако некоторые органические вещества небелкового происхождения также могут проявлять нейротрофическую активность, благодаря чему их можно использовать для поддержания нормальной жизненной активности у людей с вышеуказанными заболеваниями. В частности, такими свойствами обладает (–)-джиадифенин, впервые выделенный группой профессора Фукуямы из *Illicium jiadifengpi* – растения рода бадьянов. Первый синтез рацемического (\pm)-джиадифенина был проведён группой известного специалиста по полному синтезу сложных органических соединений профессора Сэмюэла Данишефски (Институт исследования рака им. Слоана-Кеттеринга и Колумбийский университет, Нью-Йорк). Ниже представлена схема этого синтеза.

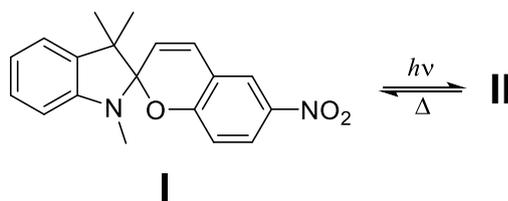
1. Напишите структурные формулы соединений **A** – **P** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Вещества **E** и **E'** являются диастереомерами, которые были разделены на этой стадии (в последующем превращении было использовано только вещество **E**). В спектре ЯМР ^{13}C вещества **F** присутствуют только два сигнала в области химических сдвигов более 150 м.д. (при 215.2 и 199.6 м.д., соответственно).



Задача 11-5

Цвет при освещении

Некоторые бесцветные вещества при освещении изомеризуются, превращаясь полностью или частично в окрашенные вещества. Это явление называют фотохромизмом, оно имеет многочисленные применения. Пример фотохромного соединения – спиропиран **I**



При освещении одна из связей углерод-гетероатом разрывается и образуется вещество, представляющее собой цвиттер-ион **II**, в составе которого есть двойная связь в *транс*-конфигурации.

1. Изобразите структурную формулу **II**. Сколько π -электронов содержит сопряженная система в молекуле этого вещества?

Навеску вещества **I** массой 3.22 мг растворили в 20 мл этанола. Полученным раствором заполнили кювету спектрофотометра объемом 5 мл с длиной пути света 1.00 см. Раствор облучали светом с длиной волны 365 нм, мощность поглощённого излучения составила 6.8 мВт. В результате облучения бесцветный изначально раствор приобрел устойчивую пурпурную окраску.

2. Сколько времени необходимо облучать раствор для полного превращения находящегося в кювете вещества **I** в **II**? Примите, что все излучение расходуется только на реакцию, а побочных процессов нет.

3. Сразу после окончания облучения начинается обратная темновая реакция **II** → **I**, в ходе которой раствор постепенно обесцвечивается. За ходом реакции можно следить, измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму поглощения **II**. Чему равна эта длина волны? Предложите диапазон шириной 50 нм.

4. В таблице приведена зависимость оптической плотности раствора A от времени при температуре 25 °С. За начало отсчета времени принят момент окончания облучения.

t , мин	0	10	20	30	200
A	0.680	0.493	0.358	0.260	0.002

а) Определите порядок реакции **II** → **I** (подтвердите расчётом) и найдите время полупревращения вещества **II**.

б) При температуре 35 °С за время, определенное в п. а), прореагировало 95 % **II**. Найдите энергию активации реакции.

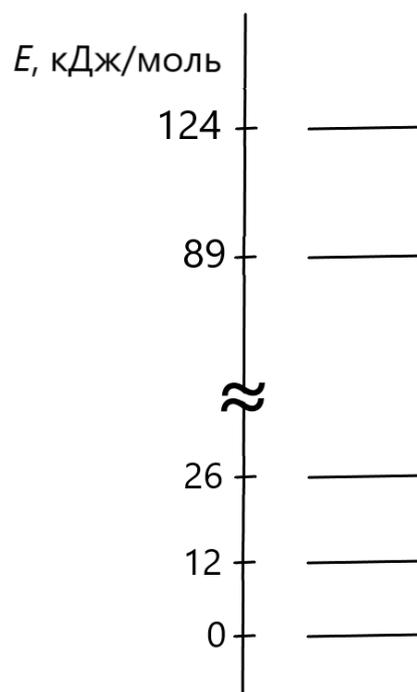
5. Весь эксперимент повторили, используя в качестве растворителя толуол, остальные условия эксперимента не изменились. После облучения бесцветный раствор приобрел голубой цвет. Обратная реакция в толуоле идет значительно быстрее, а время полупревращения **II** при нагревании от 25 до 35 °С уменьшается с 13 с до 5.7 с. Константа равновесия **I** ⇌ **II** при 25 °С в толуоле в 340 раз меньше, чем в этаноле.

На энергетической диаграмме ниже за точку отсчета взята энергия вещества **I** в этаноле и в толуоле. Остальные неизвестные уровни энергии отнесите к 4 состояниям (при 25 °С):

- вещество **II** в толуоле
- вещество **II** в этаноле
- переходное состояние (ПС) реакции **II** → **I** в толуоле
- переходное состояние (ПС) реакции **II** → **I** в этаноле

Энтропийным фактором можно пренебречь. Ответ обязательно обоснуйте с помощью рассуждений и/или расчетов.

6. Оцените, каким может быть время полупревращения **II** → **I** при 25 °С, если в качестве растворителя взять эквимольную смесь этанола и толуола.



Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Скорость света $c = 2.998 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

Постоянная Планка $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

Закон Ламберта–Бера $A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$

Энергия кванта света $E = \frac{hc}{\lambda}$

0-й порядок: $kt = c_0 - c$

Зависимость концентрации от времени 1-й порядок: $kt = \ln \frac{c_0}{c}$

2-й порядок: $kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$

Уравнение Аррениуса $\ln k = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$

Константа равновесия и энергия Гиббса $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$