

## 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 получены 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?

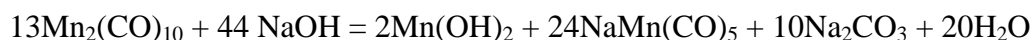
#### *Решение*

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.



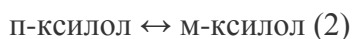
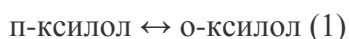
### Задача 2. «Циклы с циклами», 20 баллов

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*.

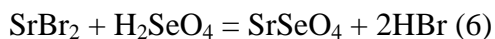
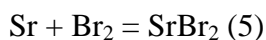
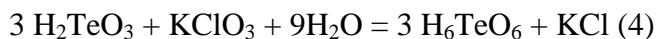
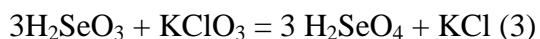
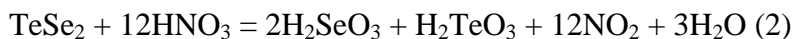
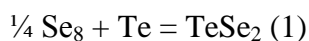
- Напишите уравнения указанных в тексте задания реакций;

- 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.**

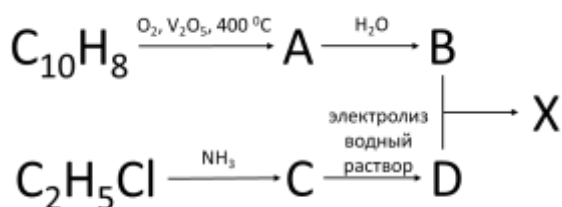
Красный селен –  $\text{Se}_8$ . При сплавлении с теллуром он образует образуются цепи, в которых наблюдается взаимное замещение элементов:



В осадок первым должен выпадать селенат стронция – тетрагидротеллурат-ионы будут образовывать водородные связи с молекулами воды, энергия кристаллической решетки у гидротеллуратов 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 B, 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 B и D приведена ниже. При синтезе соединения C реагент C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl берётся в избытке. Соединение C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> получают из каменноугольной смолы.

- 1) Приведите структурные формулы органических соединений A-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<sub>3</sub>CN) 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**

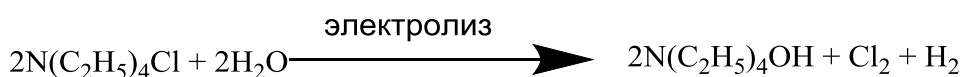
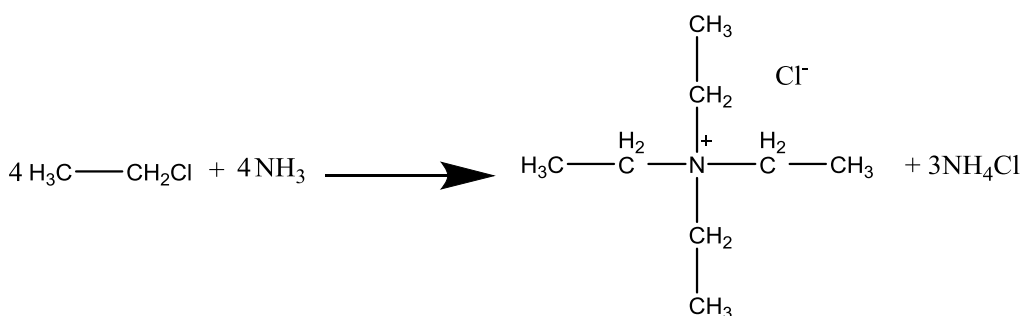
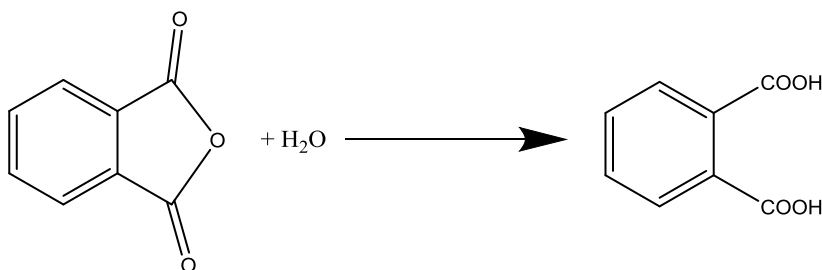
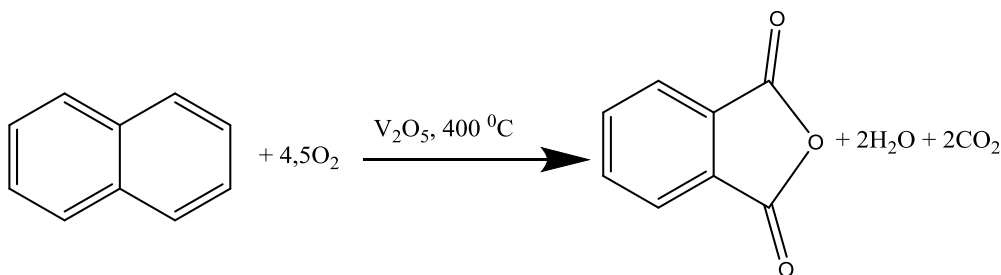
1. Заметим, что сумма массовых долей углерода, водорода и азота составляет менее 100%. Следовательно, в составе может быть ещё элементы. Исходя из схемы синтеза соединения X, можно сделать вывод, что в составе может быть только кислород.

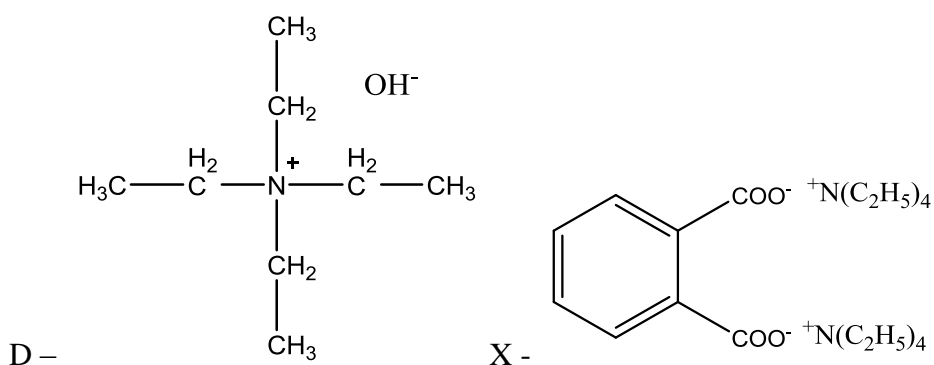
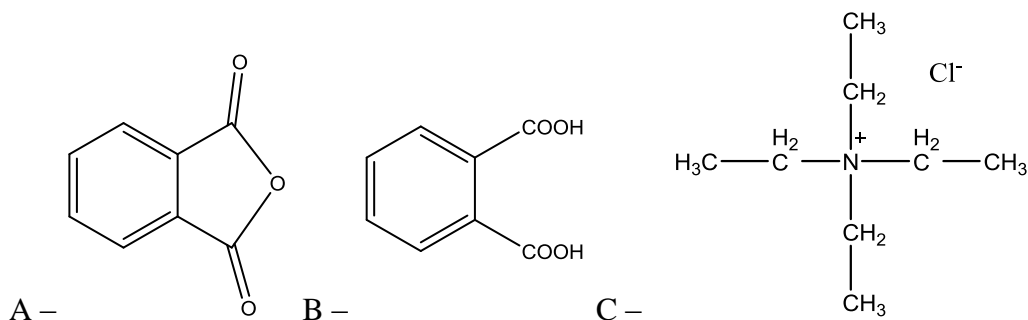
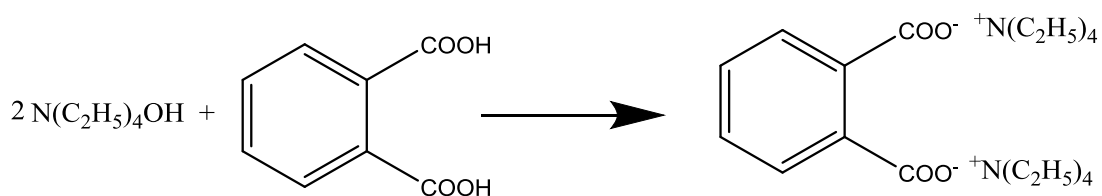
Массовая доля кислорода  $\omega\%(O_2) = 100\% - (67.92 + 10.37 + 6.60\%) = 15.11\%$

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

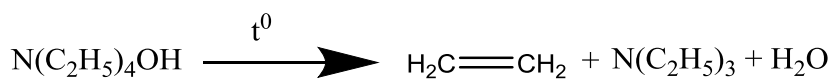
Т.к. соединения  $C_{10}H_8$  получают из каменноугольной смолы, то можно предположить, что  $C_{10}H_8$ . Очевидно, что  $C_2H_5Cl$  - хлорэтан.

Уравнения реакций:





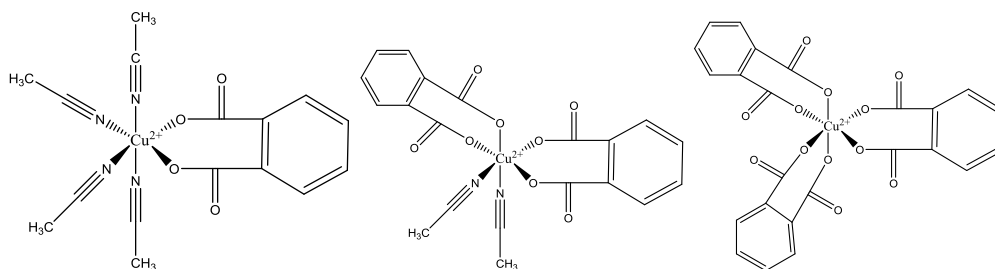
2. Вещество D – гидроксид тетраэтиламмония легко разлагается при нагревании:



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

Так, молекулы ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$  координируются к иону меди(II) азотом.

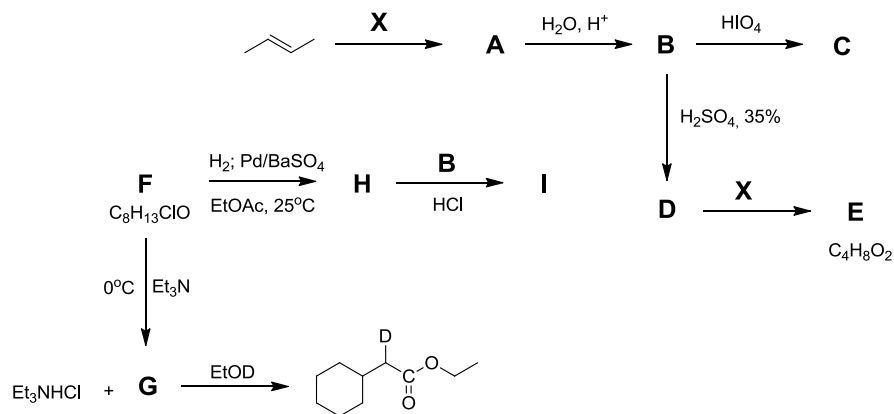
Координационному числу соответствует октаэдрическое окружение.



### Задача 5. «Изотопная метка». 20 баллов

Неизвестное органическое вещество **X** имеет следующий элементный состав: С - 18.47%; Н - 0.78%; О - 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

