

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС**Задача 9 – 1.**

*Как одинокая гробница
Вниманье путника зовет,
Так эта бледная страница
Пусть милый взор твой привлечет*
М.Ю. Лермонтов «В альбом».

Вещество **I** растворяется в воде. При нагревании **I** в токе кислорода образуется вещество **II**, а при нагревании в токе водорода — вещество **III**. Численные значения приведены в таблице.

Вещество	Получение	Изменение массы при получении, Δm (%)	Навеска для растворения, г	Объем воды, л	Изменение температуры раствора, °С
I			1,000	1,000	+7,66
II	I + O ₂	115	1,000	1,000	+1,06
III	I + H ₂	14,4	1,000	1,000	+3,97

1. Определите состав **I – III** (формулы).
2. Напишите уравнения реакций получения **II** и **III**.
3. Напишите уравнения реакций **I – III** с водой.
4. Рассчитайте теплоту реакций образования **III** из **I** (в кДж/моль образующегося вещества.). В расчетах можно принять теплоемкость образующихся растворов равной теплоемкости воды (4,184 Дж/г·град).
5. Предложите способ получения **I** (уравнение реакции).
6. Рассчитайте концентрации образующихся растворов.

Задача 9 – 2.

*Подожди немного,
Отдохнешь и ты.*
М. Ю. Лермонтов (Из Гете).

Промышленное получение бромида калия основано на взаимодействии брома с раствором, полученным смешиванием крепкой щелочи с рассчитанным количеством муравьиной кислоты НСООН (формиатный способ). Выделяющаяся в начале процесса углекислота связывается щелочью с образованием гидрокарбоната, который также участвует в реакции. Процесс заканчивается, когда раствор становится нейтральным.

Бромид натрия получить формиатным способом невозможно. В промышленности для его получения используют взаимодействие брома с водным раствором, содержащим едкий натр

и аммиак. В ходе процесса тщательно контролируют температуру, не допуская нагревания раствора выше 40 °С.

1. Напишите уравнение реакции промышленного получения бромида калия. Какие соединения (кроме целевого) могут образовываться (накапливаться и расходоваться) в процессе синтеза? Напишите уравнения реакций.
2. Какой из реагентов имеет смысл брать в избытке в этом синтезе? К загрязнению какими веществами может привести избыток других реагентов?
3. Оцените, после добавления какой доли брома (от суммарного количества) возрастает вероятность образования одной из возможных примесей?
4. Почему бромид натрия нельзя получить форминатным способом?
5. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе промышленного получения бромида натрия.
6. Почему при получении бромида калия раствору дают нагреться до 85 °С, а при получении бромида натрия раствор охлаждают?
7. Какие примеси может содержать полученный по этому способу бромид натрия?
8. Для продуктов KBr и NaBr квалификации “ч” стандартные требования к чистоте: содержание не менее 98 %; примеси: Cl⁻ — не более 0,8 %; I⁻ — не более 0,005 %. Укажите основную источник этих примесей.

Задача 9 – 3.

*Простора нет воображенью...,
И нет работы голове...
М. Ю. Лермонтов «Валерик».*

В соединениях кислорода экспериментально были определены длины связей O–O, имеющие следующие значения:

Состав соединения	Длина связи O–O, Å
BaO ₂	1,49
KO ₂	1,28
O ₂	1,2107
[O ₂ ⁺][PtF ₆ ⁻]	1,1227

1. Определите степень окисления кислорода в указанных соединениях.
2. Определите кратность связи кислород – кислород в данных соединениях.
3. Постройте графические зависимости длины связи от:
 -) кратности связи;

) степени окисления кислорода.

- Длины связей кислород – кислород в озоне составляют $1,278 \text{ \AA}$. Определите кратность связи O–O в данном соединении. Каково геометрическое строение молекулы озона (рисунок)? Оцените расстояние кислород – кислород для концевых атомов в озоне.
- Напишите уравнения реакций получения BaO_2 , KO_2 , O_3 , O_2PtF_6 , исходя из двухатомного кислорода. Укажите условия проведения этих реакций.

Задача 9 – 4.

*Нет, никогда свинец карандаша
Рафаэля иль кисти Перуджина
Не начертали, пламенем дыша,
Подобный профиль...*
М. Ю. Лермонтов «Сказка для детей».

Картины старых мастеров со временем темнеют. Одной из причин, обуславливающих это явление, является использование красящих пигментов, получаемых из минерала **A** серо-черного цвета. Желтый массикот и красный глет (**B**), которые применялись как пигменты еще с XVI века, могут быть получены из **A** при окислительном обжиге. Длительное время основным белым пигментом (**Г**) для масляных красок был либо природный минерал гидроцерруссит, либо его синтетический аналог, получаемый при переработке **A**. Термическое разложение **Г** на воздухе приводит к выделению CO_2 , H_2O и образованию **Б** (при $500 \text{ }^\circ\text{C}$; потеря массы 11,60 %) или CO_2 , H_2O и **В** (выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$; потеря массы 13,67 %). При обработке ярко-красного **Б** (минерал – сурик) азотной кислотой образуется темно-коричневый осадок **Е**, значение массовых долей элементов в котором те же ($\pm 0,01 \%$), что и в **A**.

Источником темной окраски пигментов является образование вещества **A**, образующееся при действии сероводорода, вырабатываемого бактериями из веществ, содержащихся в красках. Пигмент **Д** со временем темнеет (под действием H_2S) в результате образования смеси бинарных веществ: **A** и **Ж**. Вещество **Ж** также используется в качестве пигмента в красках под названием “... зеленый”.

Вещества **A–B, E** — бинарные, **Б, В, Е** имеют одинаковый качественный состав.

- В 1797 г французский химик Луи Вокелен при изучении сибирского минерала крокоита (**Д**) с Березовского золотого рудника открыл новый элемент. Какой? Им также был разработан способ получения пигмента «желтый крон» (**Д**). Напишите уравнение реакции получения «желтого крона».
- Приведите формулы веществ **A, Б, В** и **Ж**.
- Рассчитайте состав **Г**. Как называется пигмент на его основе?
- Напишите уравнения реакций получения **Б, В, Г, Е**.

5. Приведите современное название **Б**. Где он находит свое применение?
6. Напишите уравнения реакций, приводящих к потемнению пигментов.
7. Как можно устранить потемнение **Г** химическими методами? Напишите уравнение реакции.
8. Напишите уравнение реакции вещества **Е** с MnSO_4 в присутствии H_2SO_4 (в ходе этой реакции раствор окрашивается в фиолетовый цвет).

Задача 9 – 5.

*Тот век прошел, и люди те прошли;
Сменили их другие...*
М. Ю. Лермонтов “Сказка для детей”.

Natrium phosphoricum (N. p.).

Приготовление. Фосфорнонатриевая соль получается обыкновенно насыщением раствора соды фосфорною кислотою:



Раствор выпаривают до кристаллизации.

Свойства. Фосфорнокислый натрий (**N. p.**) кристаллизуется прозрачными, моноклинческими, легко выветривающимися столбиками. *Водные растворы имеют щелочную реакцию.* При прокаливании до 250°C получается **2**.

Фосфорнокислый натрий плавится при 38° и растворяется в холодной воде в отношении 3:100, в горячей — 96:100; в спирту нерастворим. Водный раствор реагирует нейтрально на фенолфталеин, но окрашивает красный лакмус в синий цвет; при 100° теряет **3**. Если фосфорнокислый натрий кристаллизовался при $+31^\circ$, то он содержит только **7** ..**4**...

Испытания. Чистый фосфорнокислый натрий должен совершенно улетучиваться при нагревании на платиновой пластинке. Водный раствор его не должен шипеть от прибавления соляной или азотной кислоты (*отсутствие 5*), не должен изменяться ни от сернистаго водорода, при подкислении соляной кислотой (*отсутствие 6*), ни от сернистаго аммония (*отсутствие 7*). Осадки, получаемые с растворами хлористаго бария и азотнокислаго серебра, должны вполне растворяться в слабой азотной кислоте (*отсутствие 8 и 9*).

Количественное определение совершается так: 20 гр. фосфорнокислаго натрия растворяется до одного литра, отмеривают 20 к. с. этого раствора и осаждают магнезиальной смесью и аммиаком фосфорную кислоту; осадок после 12 часового стояния собирается на фильтре, промывается аммиаком, высушивается, прокаливается и получается соль ..**10**.., которая и взвешивается.

(А. И. Коренблит. «Химические реактивы, их приготовление, свойства, испытание и употребление», М., 1902, с. 270).

1. Определите состав **Н. р.**
2. Напишите реакцию (**1**).
3. “...при 100 °C теряет **З**” Что теряет **Н. р.**, если потеря массы составляет 60,36 %? Напишите уравнение реакции.
4. “При прокаливании до 250 °C получается **2**.” Что получается при прокаливании (формула и название), если потеря массы составляет 62,88 %?
5. “Если фосфорнокислый натрий кристаллизовался при +31 °, то он содержит только 74,4...” Определите состав (формула).
6. “Водный раствор его не должен шипеть от прибавления соляной или азотной кислоты (*отсутствие 5*)” Что не должен содержать **Н. р.**? Напишите уравнения реакций.
7. “...не должен изменяться ни от сернистого водорода, при подкислении соляной кислотой (*отсутствие 6*), ни от сернистого аммония (*отсутствие 7*)” Что должно отсутствовать в **Н. р.** по этим реакциям?
8. “Осадки, получаемые с растворами хлористого бария и азотнокислого серебра...” Приведите уравнения реакций. Что должно отсутствовать в **Н. р.** (**8 и 9**)? (Уравнения реакций).
9. Сколько граммов осадка можно получить при количественном определении? Что происходит при прокаливании полученного осадка (уравнение реакции), если потеря массы при прокаливании составляет 54,65 %?
10. Какова растворимость фосфорнокислого натрия при 38 ° (в г на 100 г воды)?

Задача 9 – 6.

*Но с успехом просвещения,
Вместо грубой старины
Введены изобретенья
Чужеземной стороны...*

М. Ю. Лермонтов.

«Безводная серная кислота: Пай = 40 или 500.

§ 191. Серная кислота, подобно азотной и фосфорной кислотам, может быть получена в двух различных видах — в безводном и водном состояниях. Мы начнем описание свойств безводной серной кислоты.

Безводная серная кислота, как уже замечено в § 186, может быть получена прямо, если пропускать смесь сухих сернистой кислоты и кислорода через нагретую до 200 ° или 300 ° стеклянную трубку, содержащую губчатую платину.

Платина и в этом случае, как при соединении кислорода и водорода, действует только своим присутствием. Образующуюся в этих обстоятельствах серную кислоту можно собрать,

пропуская пары ее в трубку в виде буквы U, помещенную в смесь льда с поваренной солью.

Эту кислоту можно получить гораздо легче, подвергнув осторожной перегонке кислоты, известную в торговле под именем саксонской или нордгаузенской *дымящейся серной кислоты*.

Этот продукт есть ни что иное, как раствор безводной кислоты в водной. Так-как безводная серная кислота кипит при 30 °, водная же при 325 °, то понятно, перегонкою можно легко отделить эти два тела друг от друга.

Для извлечения безводной серной кислоты, нордгаузенскую кислоту вливают в стеклянную реторту и очень умеренно нагревают: безводная кислота выделяется в виде густого дыма, который сгущается в хорошо охлаждаемом приемнике в виде длинных белых иголок, похожих на амиант (*асбест*). Для сохранения этой кислоты, приемник запаивают на лампе.

Наконец, можно еще приготовить безводную серную кислоту из безводного кислого сернокислого натра $2(\text{SO}_3), \text{NaO}$, подвергая эту соль действию температуры, недостаточной для разложения серной кислоты. Кислый сернокислый натр легко получить, обрабатывая крепкою серною кислотою продажный сернокислый натр, из которого нагреванием выделена кристаллизационная вода, и постепенно нагревая смесь до красного каления. Вещество вспучивается и превращается в светлую жидкость, которую отливают в плитки: это-то вещество и составляет безводный кислый сернокислый натр.

Чтобы из него извлечь безводную кислоту, кладут это вещество в реторту и нагревают при температуре выше красного каления; тогда соль разлагается на безводную серную кислоту, которую можно собрать в охлаждаемом приемнике, между-тем как в реторте остается безводная сернокислая соль, из которой можно приготовить новое количество кислой сернокислой соли.

§ 192. Приготовленная таким-образом безводная серная кислота при обыкновенной температуре тверда, плавится при 25 ° и кипит между 30 ° и 35 °. Плотность ее **1,97**. Пары ее, которые весьма плотны, безцветны и распространяют густой дым, что происходит от соединения этой кислоты с парами воды, содержащимися в атмосфере, и, следовательно, от образования соединения, плотность которого меньше плотности чистой воды.

Плотность паров серной кислоты, найденная посредством опыта равною **2,763**.»

(О. Кагур «Курс элементарной общей химии.». СПб., издание «Общественная польза», 1863, с. 141–142).

1. Определите формулу “безводной серной кислоты”, приведите современное название.
2. Приведите реакции получения “безводной серной кислоты”, описанные Кагуром.
3. Напишите реакции получения “безводного кислого сернокислого натрия”.
4. Приведите строение “безводной серной кислоты” в разных агрегатных состояниях.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС**Задача 10 – 1.**

«Кислота А получена в виде соответственных ей солей Дайверсом. Если в охлажденный раствор азотистощелочной соли прибавлять амальгамы натрия [1] до тех пор, пока прекратится выделение газов, а затем, насытив избыток щелочи уксусной кислотой, прилить азотносеребряной соли, то получается желтый осадок серебряной соли, нерастворимый в воде. В уксусной кислоте он на холоду не растворяется, при нагревании же разлагается [2], отделяя Б. Слабые минеральные кислоты растворяют его без изменения, от более же крепких, например, от соляной кислоты, он разлагается, выделяя В и оставляя в растворе Г [3] или Д [4]. Тун (1893), постепенно окисляя гидроксилламин при помощи щелочного раствора $KMnO_4$, получал сперва [5] А, а потом [6] особую промежуточную кислоту Е, которая, окисляясь далее [7], дает азотистую кислоту. Вислиценус (1893) показал, что при действии сернокислрой соли гидроксилламина на азотистонатровую соль, кроме Б (по В. Мейеру) [8], образуется в малом количестве и А, а эта реакция [9] проще всего выражается, приняв формулу А ... Лучшим же подтверждением ... служит способность А давать кислые соли (Цорн). С течением времени в водном растворе А разлагается [10]. Окисление минеральным хамелеоном в кислом растворе идет по уравнению [11], в щелочном растворе [12]. Азотистая кислота действует на А разрушающим образом [13]».

(Д. И. Менделеев. Основы химии. М.-Л.: ОНТИ, 1934, с. 524–525).

1. О соединениях какого элемента (А–Е) идет речь в тексте? Приведите современные названия, эмпирические и структурные формулы соединений А-Е. Дополнительно известно, что плотность газа Б при 20 °С и давлении 1 атм составляет 1,83 г/л, а кислота Г присутствует в растворе в двух таутомерных формах.
2. Напишите уравнения реакций [1]-[13].

Задача 10 – 2.

В известном шеститомнике «Руководство по неорганическому синтезу» под редакцией Г. Брауэра в 5 томе на 1599 странице излагается следующая методика получения комплексного соединения А:

«Благодаря использованию катализатора ..., предотвращается образование В.

Под тягой в колбу на 250 мл конденсируют при сильном охлаждении в сосуде Дьюара ~200 мл жидкого **X**. В колбу вносят 0,125 г чистого металлического натрия и 0.05 г $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После исчезновения синего окрашивания раствора добавляют при постоянном перемешивании 12,5 г фиолетового соединения **Y** (почти 0,079 моль) порциями менее одного грамма в течение 1–2 ч. После того как закончится выпадение коричневого осадка, жидкость сливают путем декантации или при помощи сифона.

Осадок переносят в большую чашку и оставляют, время от времени перемешивая, пока не исчезнет резкий запах **X**. Остается желтый блестящий легкий сыпучий порошок. Выход неочищенного комплекса **B** почти количественный (~20 г).

Для очистки продукт быстро растворяют при 40 °С в смеси 2,5 мл конц. HCl и 40 мл воды. После фильтрования к раствору сразу же прибавляют 15 мл конц. HNO_3 ; осаждается чистый **A**. После охлаждения до комнатной температуры желтую кристаллическую соль отделяют на воронке Бюхнера и промывают сначала холодной дистиллированной водой, к которой добавлено немного HNO_3 , затем спиртом и, наконец, эфиром. Препарат сушат в вакуум-эксикаторе без доступа света и хранят в склянке из коричневого стекла. Выход 20 г (75 %).»

1. Приведите состав соединений **X**, **Y**, **A** и **B**.
2. Приведите *схемы* химических реакций, протекающих при выполнении вышеизложенной методики.
3. Какой катализатор предотвращает образование нежелательного продукта **B**? Как вы думаете, какие вещества могут подойти на роль соединения **B**?
4. Приведите название соединения **A** по систематической и тривиальной номенклатуре.

Задача 10 – 3.

"Посадил дед репку и говорит:

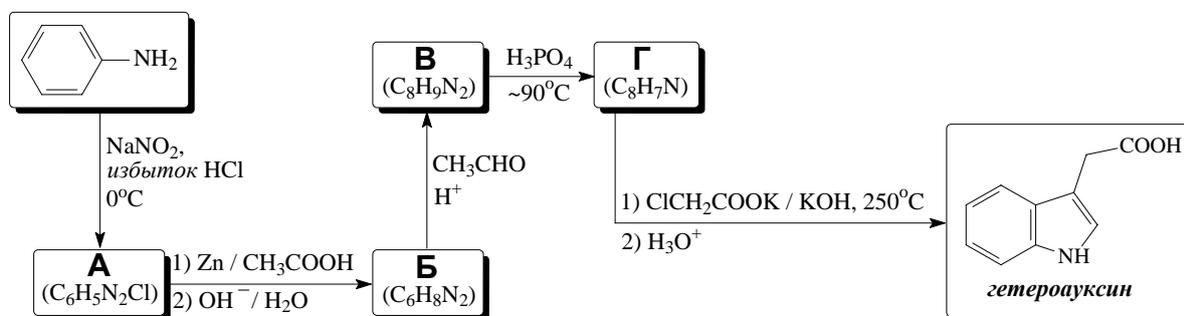
– Расти, расти, репка, сладка! Расти, расти, репка, крепка!

Выросла репка сладка, крепка, большая-пребольшая..."

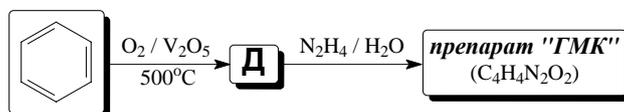
Русская народная сказка.

Знаете ли Вы, что растения могут исполнять желания садоводов, цветоводов и огородников? Давно замечено, что если обрезать верхушку растения, его рост в длину прекращается. Дело в том, что на концах веток располагаются так называемые точки роста — миниатюрные химические лаборатории, где вырабатываются органические вещества, стимулирующие рост растений. Такие вещества называются ауксинами (от греческого "ауксо" — увеличиваю, выращиваю).

Одним из наиболее известных представителей ауксинов является гетероауксин (сельскохозяйственный препарат "ИУК"). Растения в природных условиях самостоятельно вырабатывают гетероауксин, однако, если черенки за день до посадки обработать раствором этого вещества, то они лучше приживаются, а их развитие ускоряется. В лаборатории гетероауксин можно получить по следующей схеме:



Помимо стимуляторов роста, обнаружены и синтезированы вещества с противоположным действием — антиауксины, которые задерживают рост растений. Антиауксины тоже могут пригодиться! Если кусты картофеля, грядки свеклы и лука обработать за несколько дней до уборки урожая водным раствором препарата «ГМК», то это вещество успеет проникнуть в клубни, корнеплоды, луковицы и в будущем задержит их преждевременное прорастание, не причиняя вреда здоровью человека. Один из способов синтеза препарата «ГМК» приведен ниже:



Таким образом, применяя ауксины и антиауксины, можно, как в волшебной сказке, приказать растению: «Расти!» или «Не расти!», — и оно послушно исполнит желание садовода.

1. Приведите структурные формулы промежуточных продуктов А – Д и препарата «ГМК».
2. Расшифруйте аббревиатуры «ИУК» и «ГМК» (подсказка: попробуйте дать этим соединениям химические названия).

Задача 10 – 4.

"Если бы ... не сделал ничего более, кроме превращения ... в ..., то и тогда его имя осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии".

*Первый президент Немецкого химического общества
Август Вильгельм Гофман.*

Вещество **1** в лаборатории чаще всего получают восстановлением соединения **2** железными стружками в присутствии соляной кислоты с последующей обработкой раствором ще-

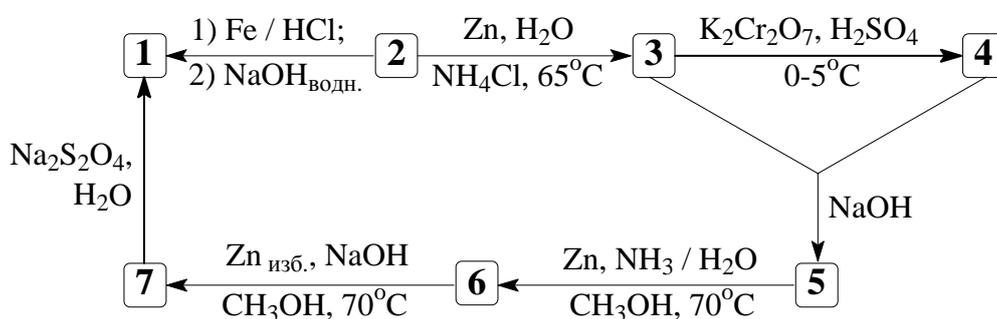
лочи. Этот процесс, как и большинство химических реакций, происходит ступенчато и включает множество промежуточных продуктов частичного восстановления (соединения **3** – **7**). Проведение восстановления в различных условиях (подбор восстановителя, температуры, растворителя, значения pH) позволяет выделить эти вещества в чистом виде.

Вещество **3** может быть получено с выходом 62–68 % восстановлением **2** цинковой пылью в водном растворе хлористого аммония при небольшом нагревании (~65 °С).

Соединение **4** выделить в качестве промежуточного продукта восстановления **2** не удастся: в кислой среде оно очень быстро восстанавливается до конечного **1**, а в щелочной — взаимодействует с **3**, что приводит к образованию вещества **5**. Поэтому лучшим методом получения **4** является осторожное окисление **3** дихроматом калия в сернокислой среде при пониженной температуре.

При действии рассчитанного количества цинковой пыли в водно-спиртовом растворе аммиака вещество **5** восстанавливается до соединения **6** (выход ~85 %). Действием избытка цинка в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия **6** далее восстанавливается до продукта **7** (выход ~88 %).

Вещество **7** может быть количественно восстановлено до конечного продукта **1** действием, например, водного раствора дитионита натрия.



В представленной ниже таблице приведена дополнительная информация о соединениях **1** – **7**, содержащих в своем составе не более четырех элементов:

Соединение	Содержание элементов, % по массе			Окраска
	С	Н	Н	
1	77,38	7,58	15,04	бесцветная, темнеет на воздухе
2	58,54	4,09	11,38	светло-желтая
3	66,04	6,47	12,84	бесцветная
4	67,28	4,70	13,08	<i>тв.</i> - бесцветная, <i>жс.</i> - зеленая
5	72,71	5,08	14,13	желтая
6	79,10	5,53	15,37	оранжево-красная
7	78,23	6,56	15,20	бесцветная

1. Приведите структурные формулы соединений **1** – **7**.

2. Напишите уравнения всех реакций, представленных на схеме. Не забудьте указать все продукты реакций и расставить коэффициенты.
3. В цитате, приведенной в эпиграфе задачи, имеются пропуски. Какие слова должны стоять в этой цитате вместо знаков «...»?
4. Как Вы думаете, чем обусловлена различная окраска соединения **4** в твердой (*тв.*) и жидкой (*ж.*) фазах (см. данные таблицы)? Приведите структурные формулы, подтверждающие Ваш ответ.
5. Возможно ли проявление геометрической изомерии в молекуле соединения **6**? Если да, изобразите структурные формулы изомеров.

Задача 10 – 5.

Существует некая цепочка взаимопревращений веществ А–Д:



Известно, что:

- 1) соединения **A**, **B** и **D** являются изомерами;
- 2) соединения **B** и **Г** являются изомерами;
- 3) вещество **A** образуется при нагревании вещества **B** в отсутствие растворителей; реакции ускоряются в присутствии разбавленных кислот. Кроме того, превращение соединения **B** в соединение **A** возможно и при комнатной температуре, но только в присутствии 50 %-ного раствора серной кислоты.
- 4) вещество **A** также может быть получено из вещества **D** в присутствии 50 %-ного раствора серной кислоты, но в этом случае только при нагревании (140 °С).
- 5) при нагревании в водном растворе щелочи любого из веществ **B**, **Г** или **D** и при последующем подкислении реакционной смеси в последней обнаруживается смесь всех трех веществ **B**, **Г** и **D**.
- 6) при сжигании 1,140 г соединения **A** образуются 1,344 л (н. у.) диоксида углерода и 0,90 г воды;
- 7) в спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения **A** имеются только три сигнала — один синглет и два триплета.

Напишите структурные формулы соединений А–Д и назовите их в соответствии с номенклатурой IUPAC. Ответ обосновать.

Задача 10 – 6.

Константа Скиннера – самая замечательная из существующих констант. Действительно, это такая величина, что если на неё умножить, или разделить, или сложить с ней, или вычесть из неё то значение, которое у вас получилось при обработке экспериментальных данных, то в результате вы получите то значение, которое должно было бы получиться на самом деле.

Научная мудрость

Азотметан ($\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$) — желтый газ, хорошо растворяющийся в органических растворителях. В одном из опытов кинетику его разложения в горячем растворе цетана (гексадекана, $t_{\text{кип}} = 287\text{ }^\circ\text{C}$) определяли по скорости выделения азота. Оказалось, что через 10 минут после начала реакции выделилось 0,5 мл азота, а после завершения реакции — 1250 мл.

1. Определите по этим данным константу скорости разложения азотметана в указанных условиях (реакция первого порядка). Укажите способ, позволяющий решить эту задачу в уме без калькулятора.

В начале XX века при изучении реакции разложения азотметана в газовой фазе (реакция также имеет 1-й порядок) при разных температурах получили следующие значения констант скорости:

T, K	500	560	600	635	700
k, c ⁻¹	$8,34 \cdot 10^{-8}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	1,04

2. Как нужно провести эксперимент по распаду азотметана в газовой фазе, чтобы на его основе можно было рассчитать константу скорости, используя время полупревращения $T_{1/2}$? Приведите формулу для расчета $T_{1/2}$ по экспериментальным данным.
3. Определите (графически) по приведенным данным энергию активации распада азотметана.
4. Какие из приведенных данных, по вашему мнению, сфальсифицированы автором задачи? Ответ следует обосновать.
5. Когда сотрудники компании "Эссо" в Нью-Джерси Ричард Лайон и Дональд Леви в 1961 г. провели разложение (на небольшую глубину) эквимольной смеси $\text{CH}_3\text{N=NCH}_3$ и $\text{CD}_3\text{N=NCD}_3$ в изооктане, они обнаружили среди органических продуктов в равных количествах C_2H_6 и C_2D_6 , а когда ту же смесь разлагали в газовой фазе, появился третий продукт, причем выход трех продуктов разложения подчинялся соотношению $[\text{CH}_3\text{CD}_3]^2 / ([\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{D}_6]) = 4,1 \pm 0,8$, где квадратными скобками обозначены концентрации (моль/л). Объясните качественные и количественные результаты этих опытов.
6. Каким образом американские химики смогли проанализировать продукты разложения азотметана?

Указание. Энергия активации E_a связана с температурой T уравнением Аррениуса:

$k = A \exp(-E_a/RT)$ или $\ln k = \ln A - E_a/RT$, где $R = 8,31$ Дж/(моль·К), A – константа.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11 – 1.

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

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

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

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

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

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

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

Задача 11 – 2.

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

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

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

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

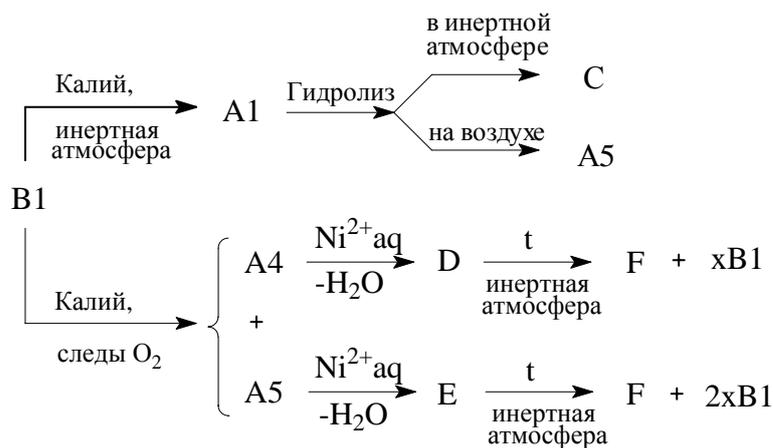
Родоначальник ряда — бесцветная взрывчатая соль **A1** — может быть получена при действии **B1** на металлический калий в инертной атмосфере при $80\text{ }^\circ\text{C}$. Эта соль неустойчива и при хранении постепенно разлагается. При контролируемом гидролизе **A1** в отсутствие кислорода выделяется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

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

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

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

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



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

Задача 11 – 3.

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

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

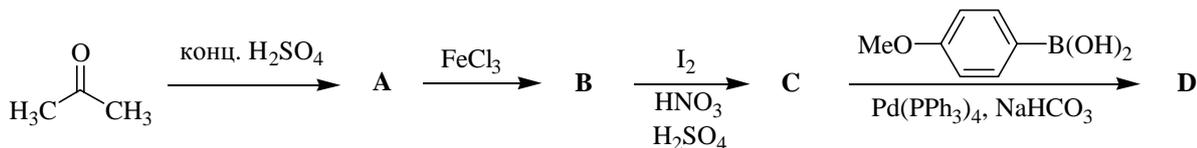
Задача 11 – 4.

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

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

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

2. Расшифруйте следующую цепочку превращений:



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

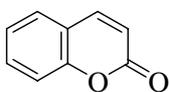
3. Соединение **D** кристаллизуется из этанола в виде сольвата, содержащего 12,27% кислорода. Установите формулу этого сольвата.

Задача 11 – 5.

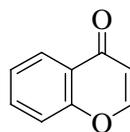
«Доктор медленно налил несколько капель лимонада из графина в чашку, и в ту же секунду сироп на дне чашки помутнел; сначала он сделался синим, как сапфир, потом стал опаловым, а из опалового – изумрудным...»

А. Дюма «Граф Монте-Кристо»

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

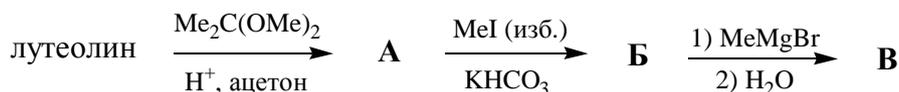


кумарин



хромон

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



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

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

Задача 11 – 6.

ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

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

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

Энтропию любой системы можно рассчитать с помощью формулы Больцмана:

$$S = k \ln W,$$

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

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

$$I = -\log_2 p$$

битов информации, где p – вероятность этого состояния.

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

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

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

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

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

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

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

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

Справочная информация.

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

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

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

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