

Задача 10-1 (20 баллов)

В ходе протекания химической реакции количества реагирующих веществ меняются пока не достигнут равновесных значений. Равновесные количества веществ, участвующих в реакции, связаны между собой константой равновесия. Для реакции, протекающей в газовой фазе:



выражение константы равновесия выглядит следующим образом:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (2)$$

где $[A]$, $[B]$, $[C]$ и $[D]$ – равновесные концентрации веществ A, B, C и D в системе, соответственно в моль/дм³. Как правило, в выражение для константы реакции включают только вещества, находящиеся в растворе или в газовой фазе.

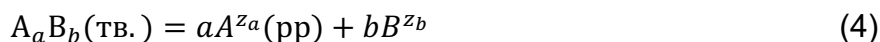
Константа равновесия реакции может быть рассчитана как:

$$K_c = \exp\left(-\frac{\Delta_p G_{298}^o}{RT}\right) \quad (3)$$

где $\Delta_p G_{298}^o$ – стандартное изменение свободной энергии Гиббса реакции.

Примечание: константа равновесия является **безразмерной величиной**, что следует из выражения (3), но не следует из выражения (2). В реальности в выражение (2) входят безразмерные активности компонентов газовой смеси и/или раствора. В данной задаче коэффициенты активности приняты равными 1. Таким образом, концентрация в моль/дм³, численно равна безразмерной активности. Использование концентраций именно в этих единицах измерения, как указано в условии, приведет к верным расчетам через безразмерную константу равновесия.

Произведение растворимости – термодинамическая константа, соответствующая равновесию между твердой малорастворимой солью и ионами этой соли, оказавшимися в растворе над солью при растворении.



где A и B – катион и анион малорастворимой соли, a и b – индексы после катиона и аниона в формульной единице, z_a и z_b – заряды катиона и аниона.

1. Напишите уравнение, соответствующее процессу диссоциации фторида кальция. (1 балл)

Чтобы рассчитать константу равновесия процесса из пункта 1, которая будет соответствовать произведению растворимости фторида кальция, рассмотрим процесс растворения соли как совокупность двух процессов: разрушения кристаллической решетки ($\Delta G_{\text{реш.}}$) до состояния ионов, находящихся в вакууме, и сольватации ионов ($\Delta G_{\text{солв.}}$).

2. Что такое сольватация? Какие значения: положительные или отрицательные имеют $\Delta G_{\text{реш.}}$ и $\Delta G_{\text{солв.}}$? (2 балла)

Энергия кристаллической решетки может быть рассчитана по формуле (5), полученной М.Борном:

$$\Delta G_{\text{реш}} = N_A A_M \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 z_2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (5)$$

где A_M – постоянная Маделунга, которая зависит от типа кристаллической решётки, где z_1, z_2 – заряды ионов, ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, r – расстояние между ионами, e_0 – элементарный заряд, n – постоянная, зависящая от электронной конфигурации ионов в кристалле. Для бинарного кристалла постоянную n примите равной среднему арифметическому между значениями n_a (см. таблицу 1) для ионов в кристалле.

3. Воспользуйтесь справочными данными из таблиц 1 и 2 и рассчитайте энергию кристаллической решетки фторида кальция. (2 балла)

М.Борн также предложил похожую формулу для расчета энергии сольватации иона.

$$\Delta G_{\text{солв.}} = -N_A \frac{e_0^2 z_i^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (6)$$

где z_i – заряд иона, r – радиус иона, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость для растворителя (78 для воды).

4. Рассчитайте энергию сольватации катиона кальция и аниона фтора по модели Борна. (4 балла)

5. Рассчитайте произведение растворимости фторида кальция. (4 балла)

А.Н.Фрумкин предложил формулу для расчета энергии сольватации через термодинамический цикл, включающий в себя 1) сублимацию атома металла, 2) ионизацию атома металла, 3) возврат электрона металла в металлическую фазу, 4) перенос иона металла в раствор, где ион металла находится в равновесии с поверхностью электрода. Итоговая формула приведена ниже.

$$\Delta G_{\text{солв.}} = -\left(\Delta G_{\text{субл.}} + \Delta G_{\text{ион.}} - zF\left(4.44 + E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0\right)\right) \quad (7)$$

где $\Delta G_{\text{субл.}}$ – изменение свободной энергии Гиббса при сублимации металла, $\Delta G_{\text{ион.}}$ – изменение свободной энергии Гиббса при ионизации металла до иона с зарядом z , $E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ – стандартный окислительно-восстановительный потенциал металла.

6. Рассчитайте энергию сольватации иона кальция по модели Фрумкина, используя данные таблицы 2 при 298 К. (2 балла)

7. Рассчитайте произведение растворимости, используя энергию сольватации иона кальция, полученной из модели Фрумкина. (4 балла)

8. Какая из моделей сольватации, будучи примененной для иона кальция, позволит получить более точное значение произведения растворимости? Почему? (1 балл)

Справочные данные:

1. элементарный заряд: $e_0 = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл
2. диэлектрическая проницаемость вакуума: $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-19}$ Кл $\times$ 10⁻¹⁹ Кл $\cdot$ В⁻¹ $\cdot$ м⁻¹
3. постоянная Авогадро: $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹
4. постоянная Фарадея: $F = 96\,485$ Кл/моль
5. универсальная газовая постоянная: $R = 8.314$ Дж $\cdot$ моль⁻¹ $\cdot$ К⁻¹
6. 1 пм = 10⁻¹² м

Таблица 1.

Электронная конфигурация	[He]	[Ne]	[Ar]	[Kr]	[Xe]
n_a	5	7	9	10	12

Таблица 2.

Параметр	Значение
Произведение растворимости CaF ₂	$4.71 \cdot 10^{-11}$
относительная диэлектрическая проницаемость воды	78
расстояние Ca – F	2.36 Å
радиус иона Ca ²⁺	99 пм
радиус иона F ⁻	136 пм
постоянная Маделунга CaF ₂	2,52
$\Delta_f H^\circ(\text{Ca}(\text{г}))$	177,8 кДж $\cdot$ моль ⁻¹
$S^\circ(\text{Ca}(\text{тв}))$	41,59 кДж $\cdot$ моль ⁻¹ $\cdot$ К
$S^\circ(\text{Ca}(\text{г}))$	154,887 кДж $\cdot$ моль ⁻¹ $\cdot$ К
$E_{\text{ион.}}(\text{Ca}/\text{Ca}^{2+})$	17,984 эВ
$E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ$	-2,868 В

Задача 10-2 (20 баллов)

Элементы **X** и **Y** образуют ряд молекулярных соединений **A–G**. Большой ряд бинарных химических соединений может быть получен при сливании растворов простых веществ в одном и том же растворителе. Соединения могут кристаллизоваться из раствора при стоянии, либо выделяться при испарении растворителя. Другим путем синтеза может быть сплавление простых веществ, но таким путем часто образуются

смеси. Еще один из возможных путей синтеза – нагревание смесей бинарных соединений. Состав и некоторые свойства соединений представлены в таблице.

Вещество	Содержание X, %	Число связей X – X	Число связей X – Y	Окраска	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Растворимость, г/100 г растворителя	Плотность, г/см ³
A	79,43	5	2					
B	65,88	4	4					
C	56,29	3	6	жел.-зел.	174	408	100	2,03
D	49,13	2	8	желтая	230 (p)			2,22
E	43,59	2	9	т.-желт.	170		0,5	2,17
F	35,56	1	12	ор.-жел.	308	523	0,029	2,19
G	27,87	0	16	желт.	288	514	0,222	2,09

1. Определите вещества **A–G**, изобразите их строение. (20 баллов)

Задача 10-3 (20 баллов)

Имеются две соли **A** и **B**, каждая из которых содержит один и тот же элемент **X**, находящийся в одинаковой степени окисления. В соли **A** этот элемент входит в состав катиона, и его массовая доля составляет 13,82 %. В соли **B** элемент **X** находится в анионе, а его массовая доля равна 16,69 %. Соль **A** представляет собой кристаллический порошок светло-фиолетового цвета; её раствор имеет желтоватый оттенок. Соль **B** окрашена в красный цвет.

При смешении растворов, содержащих 0,4444 г соли **A** и 0,3621 г соли **B**, образуется раствор зелёного цвета, из которого, спустя некоторое время, выпадает осадок зелёного цвета **C**. При добавлении к этому осадку 40 % раствора гидроксида калия и перемешивании образуется суспензия вещества **D** бурого цвета. После центрифугирования над осадком **D** остаётся раствор **E** фиолетового цвета, окраска которого обусловлена присутствием соединения **F**. Если раствор **E** подкислить азотной кислотой, начинается выделение газа и образуется коллоидный раствор синего цвета, содержащий вещество **G**. Тривиальное название соединения **G** включает название одного из городов. Вещество **G** растворяется в присутствии фторида калия, при этом в растворе появляются два соединения — **H** и **I** — в эквимольных количествах, содержащие элемент **X** в различных степенях окисления. Соль **B** можно получить при взаимодействии вещества **I** с пероксидом водорода. При добавлении гидроксида бария к щелочному раствору вещества **F** выпадает осадок соли **J**, в которой массовая доля элемента **X** составляет 21,72 %; это соединение изоструктурно сульфату бария. Если раствор **F** подкислить соляной кислотой, выделяется газ с резким запахом. При нагревании соль **A** разлагается с выделением бурого газа. Массовая доля элемента **X** в твёрдом веществе **I** равна 13,22 %.

1. Определить элемент **X**, установить формулы соединений **A–D**, **F–J**. (10 баллов)
2. Написать уравнения всех упомянутых реакций. (7 баллов)
3. Объяснить причину различия в окраске твёрдой соли **A** и её раствора. (1 балла)
4. Предложить способ выделения соли **A** из водного раствора. (2 балла)

Задача 10-4 (20 баллов)

Простое вещество **A**, образуемое элементом **X**, получают из минерала **B**. Для этого **B** обрабатывают раствором соляной кислоты, после чего полученный раствор охлаждают. При этом в осадок выпадает малорастворимое вещество **C**. При прокаливании **C** получают вещество **D**, при восстановлении которого магнием образуется **A**.

1. Приведите формулы всех зашифрованных **X**-содержащих веществ **A–D**, а также символ элемента **X**. Запишите уравнения всех описанных реакций. О минерале **B** известно следующее: $\omega_{(O)}=71,20\%$, $\omega_{(H)}=5,24\%$, $\omega_{(Na)}=12,04\%$. (3 балла)

При хлорировании смеси **D** с углеродной сажей получают вещество **E**, восстанавливая которое алюмогидридом лития ($LiAlH_4$) можно получить **Z₁**. **Z₁** является простейшим представителем целого класса производных элемента **X**, имеющих довольно уникальное строение. Для получения других представителей этого класса **Z₁** используется как исходное вещество.

2. Запишите уравнения описанных реакций. Изобразите структурную формулу **Z₁**. Лежат ли все атомы, образующие молекулу **Z₁**, в одной плоскости? Изобразите структурную формулу комплекса **Y**, образующегося при реакции **Z₁** с триэтиламином. (3 балла)

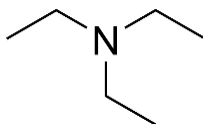


Рисунок 1. Структурная формула триэтиламина

Структуру **Z₂**, **Z₃**, **Z₄** и им подобных молекул можно предсказывать при помощи набора правил подсчёта валентных электронов, впервые предложенных Кеннетом Уэйдом в 1971 году. В основе этих правил лежит важное предположение о том, что при образовании связей одна часть электронов идёт на образование связывания атомов в центральном кластере, а остальная часть на образование связей с окружающими кластер атомами. Кластер (от англ., cluster, пучок, скопление) – это группа близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов.

Исходя из теории, предложенной Уэйдом, были выведенные следующие правила определения структуры кластерных молекул.

Каждый атом, образующий центральный кластер, представляет собой одну из вершин полиэдра. То есть кластер из n атомов **X** является полиэдром с n вершинами.

Для того, чтобы отнести частицу к одному из типов, а после и предсказать её структуру, необходимо найти сумму ВСЕХ ВАЛЕНТНЫХ электронов, которые участвуют в образовании связей в частице. После этого можно определить его строение в соответствии с таблицей.

Массовая доля **X** в **Z₂** равна 81,48%, а его скелет имеет только одну ось симметрии второго порядка. Общее число атомов в **Z₂** и **Z₃** одинаковое, при этом общее число

валентных электронов различается на 2. **Z₄** является анионом и имеет заряд -2. Его соль **Z₄'** ($\omega_{(H)}=12,64\%$) можно синтезировать реакцией **Y** с **Z₃** при 125°C в пропорциях 1:1, при этом **Z₄'** всегда образуется в 2 раза меньше, чем было взято **Y** (или **Z₃**) изначально. Продуктов в этой реакции всего 2.

3. Приведите формулы всех зашифрованных веществ (**Z₂**, **Z₃**, **Z₄**, **Z₄'**). К какому типу относятся **Z₂**, **Z₃**, **Z₄**? Для **Z₂**, **Z₃** и **Z₄** изобразите структуру кластера, образованного атомами **X**. (Если у Вас возникают проблемы с тем, чтобы чётко изобразить фигуру, можете попробовать описать её словами). Запишите уравнение реакции получения **Z₄'**. (9 баллов)

Если в **Z₄** один атом **X** заместить на атом углерода, то образуется изoeлектронный ему анион **Z₅**. При хлорировании **Z₅** в особых условиях можно получить анион **Z₆**, соответствующий одной из самых сильных кислот. Молярная масса **Z₆** в 3,617 раза больше молярной массы **Z₅**.

Z₇ – анион самой сильной в мире кислоты. Он очень схож по строению с **Z₆**, и его молярная масса в 1,529 раза меньше таковой для **Z₆**.

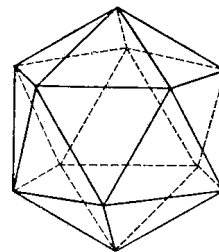
4. Приведите формулы для анионов **Z₅**, **Z₆** и **Z₇**. (5 баллов)

Справочная информация:

Для решения задачи необходимо использовать целочисленные значения молярных масс элементов, кроме $M(Cl) = 35,5$ г/моль.

Количество валентных электронов (n - количество атомов в кластере)	Тип частицы	Структура
4n+2	Клозо-	Полиэдр, состоящий из n вершин
4n+4	Нидо-	Полиэдр, состоящий из n+1 вершин, 1 из которых отсутствует
4n+6	Арахно-	Полиэдр, состоящий из n+2 вершин, 2 из которых отсутствуют
4n+8	Гифо-	Полиэдр, состоящий из n+3 вершин, 3 из которых отсутствуют

Количество вершин	Соответствующий полиэдр
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр
7	Пентагональная бипирамида
12	Икосаэдр



Икосаэдр

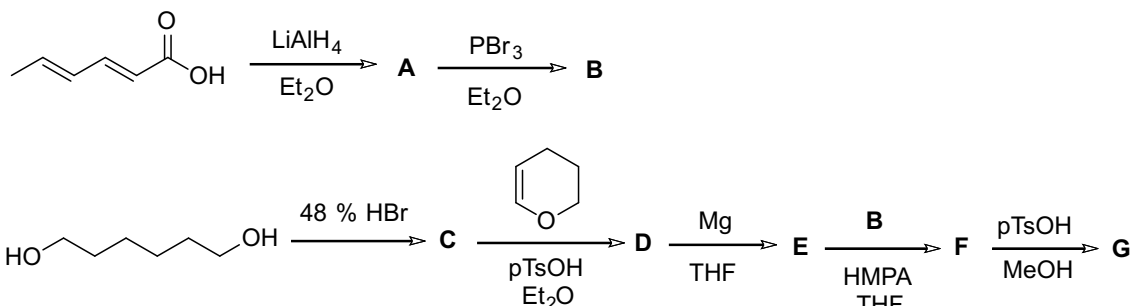
Задача 10-5 (20 баллов)

Феромоны насекомых представляют собой специализированные химические соединения, выделяемые особями в окружающую среду и вызывающие у других представителей того же вида врождённые поведенческие или физиологические реакции.

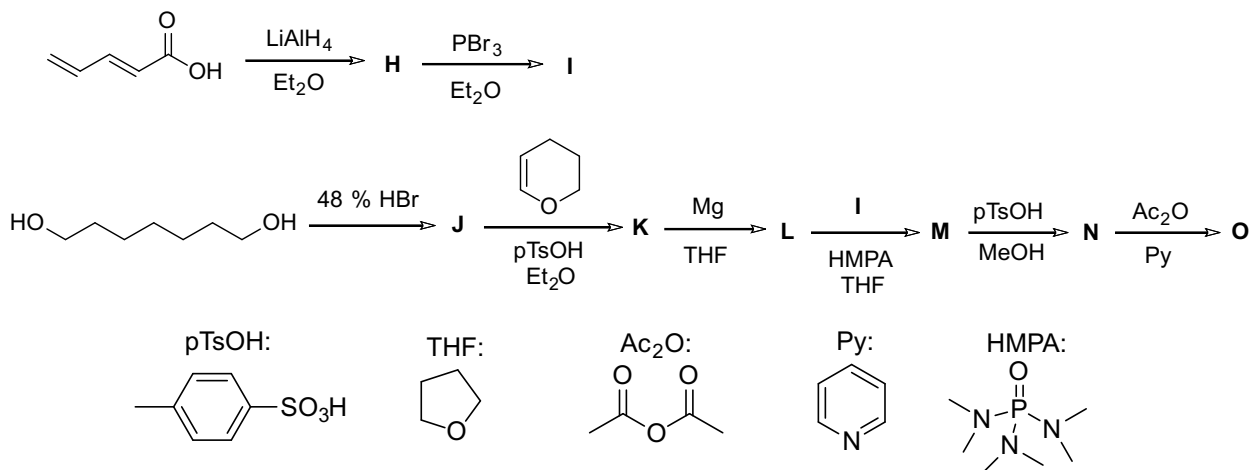
Среди многообразия феромонных типов наибольшее практическое значение имеют половые феромоны, с помощью которых самки (реже – самцы) привлекают партнёров на расстоянии в период размножения. Благодаря исключительной видоспецифичности действия – молекула феромона одного вида, как правило, не воспринимается насекомыми других видов – эти соединения стали основой для разработки целенаправленных и экологически безопасных методов регулирования численности вредителей сельского и лесного хозяйства.

Ниже представлены схемы синтеза половых феромонов яблонной плодожорки и красной хлопковой совки:

Синтез феромона яблонной плодожорки:



Синтез феромона красной хлопковой совки:



1. Расшифруйте цепочку превращений. Изобразите структурные формулы соединений **A-O**. (15 баллов).
2. Фрагмент какого гетероцикла содержится в соединениях **D** и **K**. (1 балл)
 - а) тетрагидрофуран; б) пиран; в) тетрагидропиран;
 - г) пирролидин; д) пиперидин; е) фуран.
3. Приведите названия по систематической номенклатуре IUPAC соединений **G** и **O**. (4 балла)

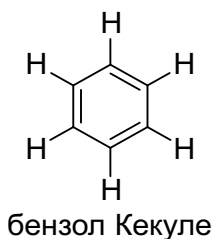
Задача 10-6 (20 баллов)

Бензол по праву считается одним из самых знаменитых веществ в химии. Его история началась в 1825 году, когда Майкл Фарадей выделил это соединение из светильной жидкости, использовавшейся в то время для уличного освещения. Молекулярную формулу бензола определили довольно быстро, однако его внутреннее строение долгое время оставалось головоломкой для учёных. Даже после того, как стало известно о четырехвалентности углерода и способности образовывать кратные связи, принцип соединения атомов в молекуле оставался неочевидным.

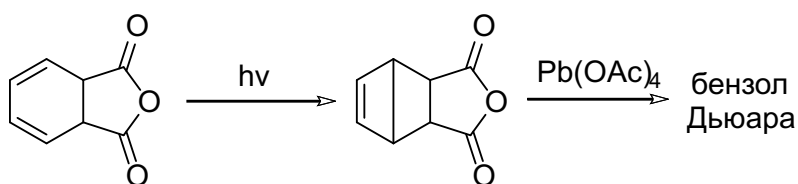
С точки зрения математики, подсчет всех возможных изомеров, соответствующих формуле бензола (при условии четырехвалентности углерода и одновалентности водорода) – это сложная комбинаторная задача. Её решение показывает, что существует 217 топологически различных структур. Однако большинство из них химически нереализуемы: из-за пространственных ограничений они могут существовать лишь на бумаге.

Если же сузить условия и рассмотреть только структуры, состоящие исключительно из фрагментов «СН» (которые в данном контексте выступают как трехвалентные единицы), то задача упрощается. Оказывается, скомбинировать шесть таких фрагментов между собой можно всего шестью способами.

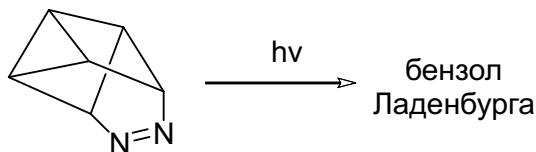
Структура Кекуле: классическая модель, основанная на правильном шестиугольнике, в котором атомы углерода соединены чередующимися одинарными и двойными связями.



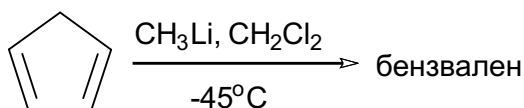
Структура Дьюара: имеет бициклическое строение и две двойные связи. В отличие от плоской модели Кекуле, молекула бензола Дьюара является неплоской. Возможно его получение из цис-1,2-дигидрофталевого ангидрида:



Структура Ладенбурга (Призман): отличается меньшей стабильностью по сравнению с бензолом Кекуле. Атомный каркас молекулы образует шестиатомную треугольную призму. Был синтезирован впервые в 1973 году:



Бензвален: молекула имеет сложную трехциклическую структуру, напоминающую искаженную призму или «корзинку». В ней присутствуют один пятичленный и два трёхчленных циклы, а также одна двойная связь. Исходным соединением в синтезе бензвалена является циклопентадиен.



Помимо них, есть также бициклопропенил, а также гипотетический бензол Клауса, который не может существовать из-за пространственных органичений.



1. Изобразите структурные формулы бензола Дьюара, бензола Ладенбурга, бензвалена. (12 баллов)
2. Объясните, почему структура Дьюара не является плоской. (5 баллов)

Из 6 структур 5 были получены в индивидуальном виде. В частности, смесь бензола Дьюара, бензвалена и призмана получается при УФ-облучении обычного жидкого бензола.

3. Напишите схему описанной реакции. (3 балла)