

Десятый класс

Проверке подлежит только лицевая сторона бланка ответа! Все численные результаты должны быть подтверждены расчетом, хотя бы коротким. Все качественные ответы должны иметь обоснование, хотя бы короткое. В противном случае оценка 0 баллов.

Задача 10-1

Шафран — пряность и пищевой краситель оранжевого цвета, получаемый из высушенных рылец цветков шафрана посевного (лат. *Crócus satívus*).



Минерал с Урала, впервые описанный М. В. Ломоносовым, считается первым описанным минералом в России, содержит в своем составе элементы **X** и **Y**. Образец данного минерала был растворен в избытке раствора гидроксида натрия (**p-ция 1**). После чего к полученному раствору добавили сульфид натрия, при этом образовался черный осадок **J** (**p-ция 2**). При нагревании раствора образуется зелёный осадок **C** (**p-ция 3**). Далее **J** сожгли в токе кислорода до образования оранжевого бинарного соединения элемента **Y** (**p-ция 4**), которое далее растворили в концентрированной хлорной кислоте и получили бесцветный раствор соли **B** и черный осадок бинарного соединения элемента **Y** (**p-ция 5**). А вещество **C** растворили в азотной кислоте, при упаривании раствора выпали кристаллы соли **A**.

Аммиак выделяет из раствора соли **A** осадок **C**, растворимый как в избытке осадителя в присутствии аммонийных солей при длительном нагревании с образованием красно-фиолетового раствора, так и в избытке раствора щелочи. Осадок **C** растворяется в щелочном растворе перекиси водорода при нагревании с образованием желтого раствора **D** (**p-ция 6**). При смешении стехиометрических количеств мочевины и спиртового раствора **A** при охлаждении образуются ярко-зеленые игольчатые кристаллы **E**.

Аммиак из раствора соли **B** выделяет белый осадок **F**, легко растворимый в избытке щелочи. При смешении растворов **D** и **B** образуется нерастворимый ядовитый осадок **G**, растворимый в кислотах (**p-ция 7**) и щелочах.

При добавлении к **В** смеси иодида калия и хлорида цезия образуются жёлто-зеленые кристаллы **Н** с массовой долей **У** 28.75%. А при медленном охлаждении насыщенного водного раствора тиомочевины, к которому добавили стехиометрическое количество **В**, осаждаются белые триклинные иглы **И**.

соединение	А	В	Е	И
потеря массы при прокаливании на воздухе, %	81.01	47.52	85.22	72.01

При прокаливании **В** и **И** образуется один и тот же продукт, содержащий 3 элемента, включая **У**.

Вопросы:

1. Определите соединения **А – Ж**, ответ обоснуйте.
2. Напишите уравнения *реакций* 1 – 7 и реакции разложения **А** и **В** (*р-ция 8-9 соответственно*) на воздухе.
3. Найдите среди соединений **А – Ж** «минерал с Урала».

Задача 10-2

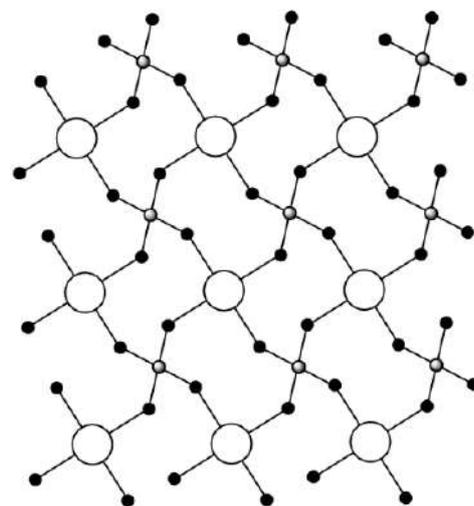
Электромеры

Вещество **Х** черного цвета достаточно неустойчиво выше комнатной температуры, чувствительно к влаге воздуха, и попытки его синтеза долго не давали результата: так, например, его не удается получить взаимодействием оксида **А** с оксидом **Б**, содержащим два типа атомов металла **М**, вместо **Х** образуется соль **В**, содержащая **М** в наиболее устойчивой степени окисления (*р-ция 1*). **Х** удалось получить обменной реакцией соли **Г** с солью **Д**, окрашивающей пламя в сиреневый цвет, в неводной среде (*р-ция 2*). При этом соль **Г** предварительно синтезировали по реакции соединения из пентафторида **Е** и фторида **Ж** в массовом соотношении $\approx 3:1$ (*р-ция 3*). Также **Х** образуется при электролизе раствора соли **В** в кислоте, соответствующей соли **В** (*р-ция 4*).

Х – сильный окислитель. Подкисленный раствор сульфата марганца(II) при внесении в него **Х** розовеет (*р-ция 5*), а при внесении **Х** в избыток раствора KI раствора становится красно-коричневым (*р-ция 6*). Окислительные свойства **Х** можно использовать и в органическом синтезе, например, для окисления 1-метоксинафталина до соответствующего *пара*-дизамещенного 1,1'-бинафталила

(*р-ция 7*). Интересно, что окислительные свойства **X** проявляются и при его термическом разложении, которое в диапазоне температур 50-130°C протекает с потерей массы 3.92% и сопровождается восстановлением **M** до наиболее устойчивой степени окисления (*р-ция 8*). При этом и твердый продукт разложения довольно необычен: разложение **X** является первым примером подобного пути разложения данного типа солей.

На рисунке показан фрагмент бесконечного слоя в структуре кристаллического **X** (разными шариками обозначены атомы разных элементов).



Вещество **Y** является, фактически, изомером **X**. **Y** содержит в 2 раза больше атомов каждого из элементов в формульной единице, но отличается только степенями окисления некоторых из элементов. Такие изомеры

(отличающиеся только распределением электронов по атомам) называются *электромерами*. Вещество **Y** удается синтезировать из тетрабутиламмониевой соли соответствующего аниона и тетра(перфтор-*трет*-бутокс)алюмината металла **M** по реакции обмена в малополярном растворителе: **Y** при этом выпадает в виде белого порошка в осадок (*р-ция 9*). **Y** также термически нестабилен и при небольшом нагревании разлагается с образованием **B** (*р-ция 10*). Плотность **Y** составляет 3.98 г/см³, при этом на каждую формульную единицу **Y** приходится объём 170.3 Å³.

1. Рассчитайте молярную массу **Y**.

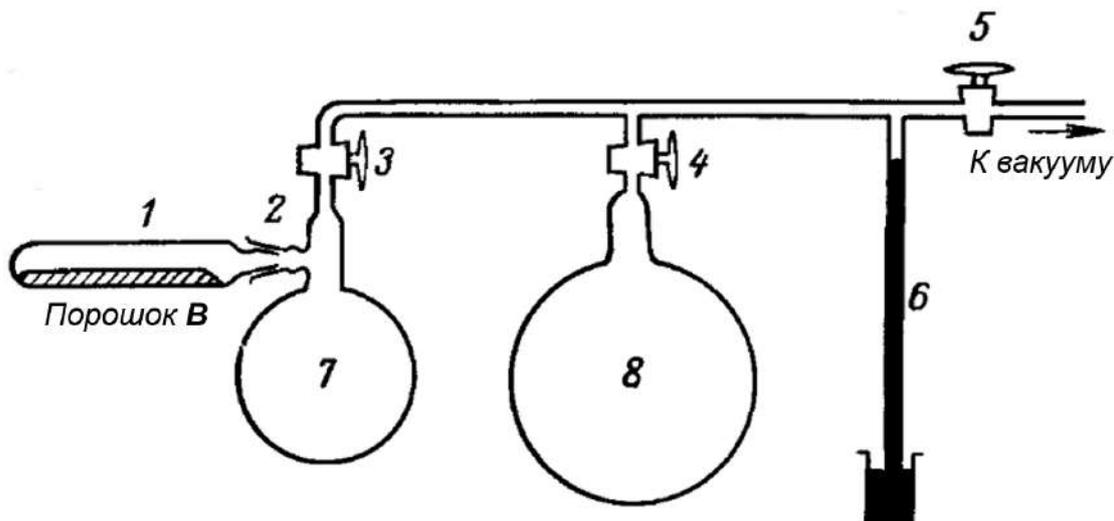
2. Определите формулы неизвестных веществ. Состав **X** обоснуйте, используя рисунок. Формулы веществ представьте в виде таблицы:

X	Y	A	B	B	Г	Д	Е	Ж

3. Запишите уравнения *р-ций 1-6, 8-10* и схему *р-ции 7*, изобразив структурные формулы реагента и продукта.

Задача 10-3

Простое вещество **A** элемента **X** получают в лаборатории только в тех случаях, когда оно требуется для особых целей. Если же оно будет использовано в качестве инертного газа, то применяют так называемый «чистый **A**» в баллонах. Особо чистое **A** можно получить разложением соли **B** ($\omega(\text{X}) = 64.62\%$) (*р-ция 1*), которая должна быть предварительно очищена перекристаллизацией и высушена. Ниже представлена схема установки для получения **A**:



Получение чистого **C** необходимо выполнять с использованием защитного экрана. Разбавленные растворы **C** сравнительно безопасны и их можно получать экстракцией из водного раствора.

а) Приготавливают 2 М раствор гипохлорита натрия пропусканием хлора (*р-ция 2*) в охлаждаемый до 0 °С крепкий раствор NaOH. Для определения концентрации оставшегося NaOH отбирают 5.00 мл полученного раствора, проводят разложение гипохлорита с помощью перекиси водорода (*р-ция 3*), помещают его в мерную колбу на 100 мл и раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой. На титрование 25.00 мл аликвоты этого раствора затрачивается 11.24 мл 0.1000 М раствора HCl.

б) К 70 мл 2 М раствора **F** добавляют 13.4 г **G** и ещё 6.0 г **G** (*р-ция 4*) для будущей полной нейтрализации щелочи в растворе, полученном по способу а.

в) Затем при перемешивании и охлаждении прибавляют 125 мл 2 М раствора гипохлорита натрия (*р-ция 5*). Водный раствор, содержащий **C**, экстрагируют эфиром и соединенные экстракты высушивают над CaCl₂. Далее весь экстракт переносят в мерную колбу на 1000 мл и доводят до метки сухим

эфиром. Для анализа из колбы отбирают 25 мл переносят в колбу на 100.0 мл и доводят до метки. Содержание С определяют йодометрическим титрованием. К аликвоте исследуемого раствора 20.00 мл добавляют 10.00 мл 10 % KI подкисленного серной кислотой (*р-ция 6*), на титрование в среднем затрачивается 22.75 мл 0.1000 М раствора тиосульфата натрия (*р-ция 7*).

При взаимодействии С с избытком гипохлорита образуется D (*р-ция 8*), а при значительном избытке F – E (*р-ция 9*).

Вопросы:

1. Запишите формулы веществ А – G, если все они содержат X. Ответ обоснуйте. Рассчитайте выход вещества С.
2. Напишите уравнения реакций 1 – 9.
3. Почему разложение В проводят в вакууме? Какую функцию выполняет колба 7? Есть ли опасность взрыва при использовании установки, изображённой на рисунке? Ответы кратко обоснуйте.

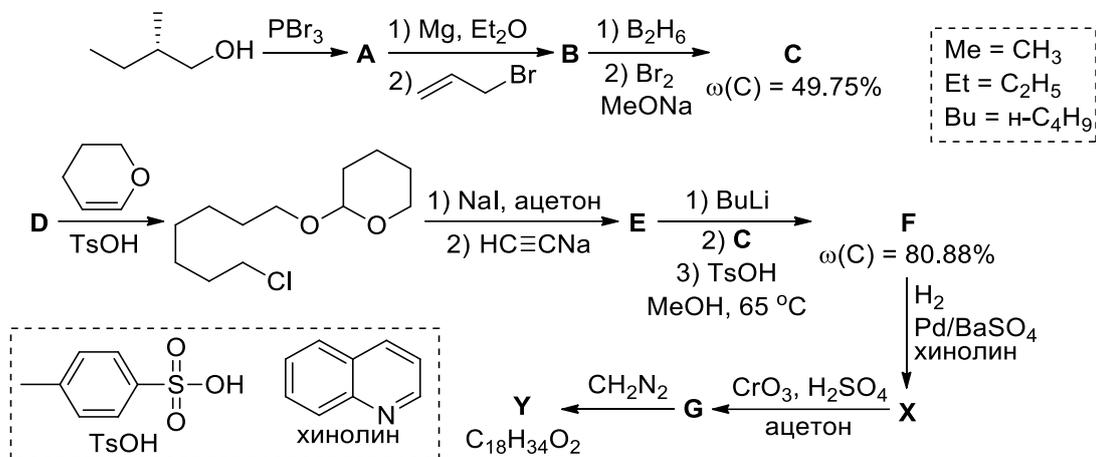
Задача 10-4

Многие живые организмы (в первую очередь насекомые, но не только) выделяют феромоны – сигнальные вещества, обеспечивающие коммуникацию между разными особями одного вида. Феромоны используются для привлечения половых партнёров, предупреждения об угрозе, сбора большого количества особей в одном месте, маркировки пути к источнику пищи и для других целей. Выделение феромонов из природных источников нередко довольно проблематично, поэтому разработка методов химического синтеза этих соединений является актуальной задачей. Кроме этого, синтез феромонов позволяет подтвердить или уточнить их химическую структуру, а также найти корреляцию между структурой феромона и его биологической активностью.

Японский химик Кендзи Мори (1935–2019) был крупнейшим специалистом по синтезу феромонов. Им и под его руководством было проведено множество синтезов феромонов, которые послужили материалом для рекордной серии из 265 (!) статей с 1974 по 2020 гг. Первая статья из этой серии была посвящена синтезу двух половых феромонов самок жука *Trogoderma inclusum*, вредителя ряда зернопродуктов. Химические

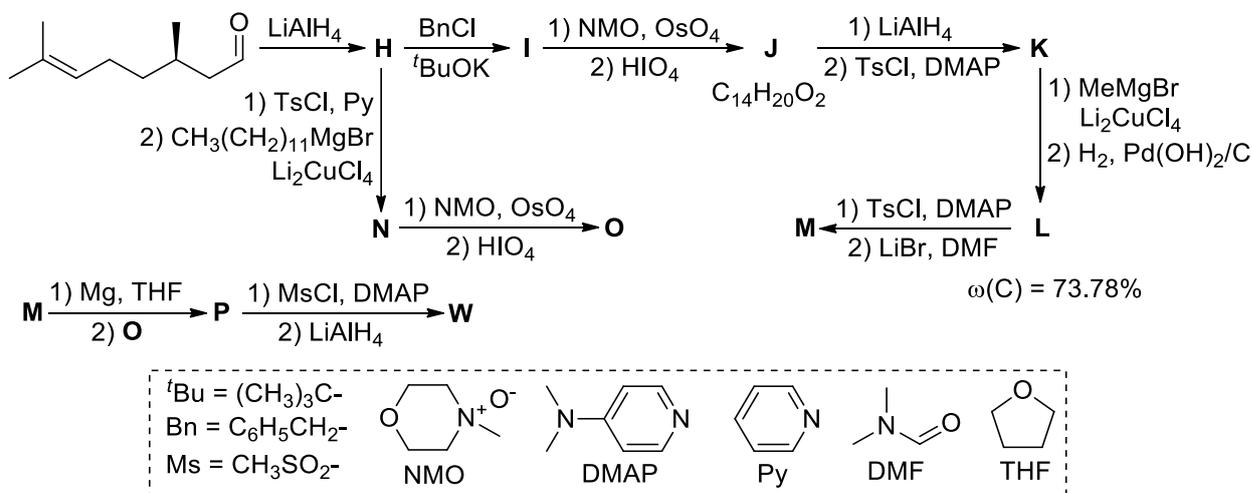


структуры этих веществ были установлены и до работы Мори, однако не были известны конфигурации хиральных центров. Из оптически чистого (*S*)-2-метилбутан-1-ола Мори синтезировал соединения **X** и **Y**, которые оказались энантиомерами природных феромонов. Схема этого синтеза приведена ниже.



1. Напишите структурные формулы веществ **A – G**, **X** и **Y** с указанием конфигурации хиральных центров там, где для этого достаточно данных.

В одной из последних работ серии (№256, 2015 год) профессор Мори синтезировал стереоизомеры углеводорода 5,11-диметилпентакозана, полового феромона самцов большой восковой моли *Galleria mellonella*, наносящей серьёзный вред пчеловодству. С другой стороны, ферменты, выделяемые из её пищеварительного тракта, разрушают оболочку микобактерий. Кроме того, *Galleria mellonella* разводят как модельный объект для физиологических и биохимических исследований. Ниже приведён синтез одного из синтезированных Мори изомеров (**W**) исходя из (*R*)-цитронеллала.



2. Напишите структурные формулы веществ **H** – **P** и **W** с указанием конфигурации хиральных центров там, где для этого достаточно данных.

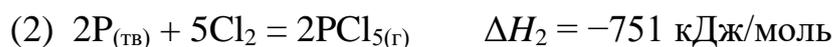
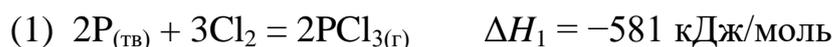
3. Полученное в ходе синтеза вещество **P** представляло собой смесь кристаллической и маслообразной фаз, которые имели различный химический состав. Однако в ходе приведённых на схеме превращений обе фазы давали вещество **W**. Предложите объяснение данному факту.

Задача 10-5

Хлориды фосфора

Известно, что фосфор в реакции с хлором способен образовывать два хлорида, которые являются газообразными при температуре реакции.

Известны энтальпии этих процессов:



При этом соотношение между количествами образующихся хлоридов определяется не только давлением хлора в системе, но и температурой.

1. Как меняется мольное соотношение PCl_3/PCl_5 при увеличении температуры при постоянном давлении хлора? Ответ объясните.

Если после реакции не конденсировать хлориды фосфора, а поддерживать высокую температуру, между газообразными хлоридами установится равновесие в соответствии с реакцией:



2. Вычислите энтальпию реакции 3.

Известно, что энергии связи P–Cl в двух хлоридах неравноценны: в PCl_3 энергия связи на 23.53 % выше, чем в PCl_5 . Известно также, что энергия связи в молекуле хлора составляет 236 кДж/моль.

3. Изобразите структурные формулы PCl_3 и PCl_5 , обозначив геометрию каждой молекулы и указав тип гибридизации центрального атома.

4. Установите энергии связи $\text{P}-\text{Cl}$ в PCl_3 и PCl_5 .

Если смесь газообразных хлоридов, выдержанную при $200\text{ }^\circ\text{C}$ при парциальном давлении хлора 0.1 бар, быстро охладить до комнатной температуры, то в полученной смеси хлоридов массовая доля хлора окажется равной 81.54% .

5. Установите содержание хлоридов в полученной смеси (в мольн. %) и вычислите значение константы равновесия^a реакции (3) при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Важной термодинамической характеристикой любого процесса является изменение энтропии, ΔS . В ряде случаев именно эта величина определяет положение химического равновесия в системе.

6. Какие знаки имеют величины изменения энтропии ΔS_1 , ΔS_2 и ΔS_3 для реакций (1) – (3)? Ответ объясните.

7. Используя полученные ранее данные, вычислите изменение энтропии ΔS_3 при $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Необходимые формулы:

Изменение энергии Гиббса процесса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Взаимосвязь энергии Гиббса с константой равновесия: $\Delta G^\circ = -RT\ln K_p$.

^a Константа равновесия выражается через парциальные давления реагентов и продуктов в барах ($1\text{ бар} = 10^5\text{ Па}$).

Указание: во всех вопросах, требующих численного ответа, обязательно приведите расчёты. Ответ без расчётов оценивается в 0 баллов.