

Одиннадцатый класс

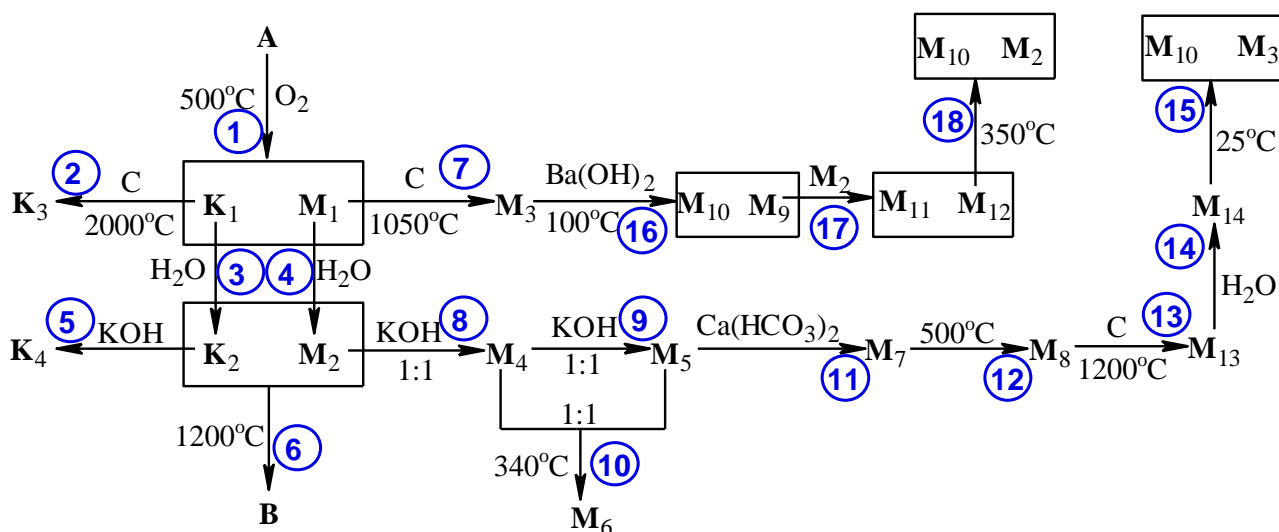
Задача 11-1

Посвящается 150-летию открытия Периодической Системы

«Импортозамещение»

В представленной задаче все без исключения символы химических элементов можно набрать в русской раскладке клавиатуры, для этого в некоторых популярных реакциях нам потребовалось заменить привычные реагенты на аналогичные.

На схеме вещества K_n (в честь Кирилла[‡]) содержат элемент **1**, вещества M_m (в честь Мефодия) элемент **2**. Соединения **A** и **B** содержат одновременно оба эти элемента:



- Вещество **A** изоструктурно[§] сфалериту (сульфиду цинка), а **B** изоструктурно кварцу (оксиду кремния)

- Обжиг вещества **A** (содержит 25.9% элемента **1**^{**}) в токе кислорода приводит к газообразному при $500^\circ C$ продукту M_1 и жидкому в этих условиях K_1 . Оба продукта взаимодействуют с углеродом при нагревании, образуя вещество

[‡] Кирилл и Мефодий – создатели славянской азбуки;

[§] Кристаллические вещества называют изоструктурными, если они имеют одинаковую кристаллическую структуру;

^{**} Здесь и далее в задаче приведены массовые доли элементов.

K_3 (78.3% элемента 1), используемое для изготовления сверхпрочных нитей и M_3 , широко используемое в химической промышленности. Кипячение веществ K_1 и M_1 с водой приводит к кислотам K_2 и M_2 , соответственно. Для синтеза B (10.2% элемента 1 и 29.3% элемента 2) готовят эквимолярный раствор K_2 и M_2 , упаривают его и прокаливают остаток. Кислоты K_2 и M_2 реагируют с водным раствором KOH , давая K_4 и M_4 , соответственно.

- M_{13} образуется из M_8 в качестве единственного твердого продукта реакции.

Вопросы:

1. Определите элементы 1 и 2 на основании информации, приведенной в условии.
2. Запишите уравнения всех реакций, представленных на схеме.
3. В ходе «импортозамещения» в двух превращениях пришлось заменить обычно используемые для их осуществления реагенты на другие. Укажите хотя бы один из этих реагентов.

Задача 11-2

Мир полон красок

Сложно представить себе мир без красок и цветов. Так же и в химии: цвет – неотъемлемая характеристика вещества, а по его изменению можно судить о протекании химических реакций. Восприятие цвета зависит от длины волны электромагнитного излучения, которое попадает в наш глаз. Так, человек способен воспринимать излучение с длиной волны около 380–780 нм, называемое видимым, многие насекомые и птицы видят излучение в ультрафиолетовом диапазоне, а, например, змеи и комары – в инфракрасном.

1. Какие цвета видимого излучения соответствуют следующим диапазонам длин волн? Каким диапазонам соответствует УФ и ИК излучение?

380	440	485	500	565	590	625	780	λ , нм

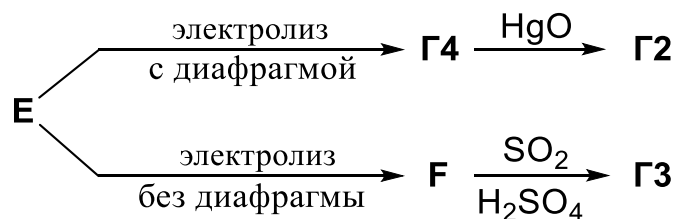
Химии известны вещества всех цветов видимого излучения во

всевозможных агрегатных состояниях. Так, соединения Г1–Г7 являются газами при стандартных условиях, имеющими различные цвета.

Вещество Г1 – газ *красно-бурого* цвета, реакция его образования из бесцветного газа А и паров *красно-бурой* жидкости В является одним из немногих примеров реакции третьего порядка в газовой фазе. При его растворении в холодной воде получается смесь слабой и сильной кислот – С и D, соответственно.

2. Определите вещества А–D и приведите структурную формулу Г1. Напишите уравнения реакций его получения и взаимодействия с водой.

Бинарные газы Г2 (*оранжево-жёлтый*) и Г3 (*жёлтый*) имеют одинаковый качественный состав и одинаковое суммарное число атомов в молекулах. Примером *зелёно-жёлтого* газа является Г4, плотность которого больше Г3, но меньше Г2. Получить данные вещества можно при электролизе раствора соли Е, широко используемой в быту, по следующей схеме.



3. Определите вещества Е–F и приведите структурные формулы веществ Г2, Г3 и Г4. Напишите уравнения приведённых на схеме реакций.

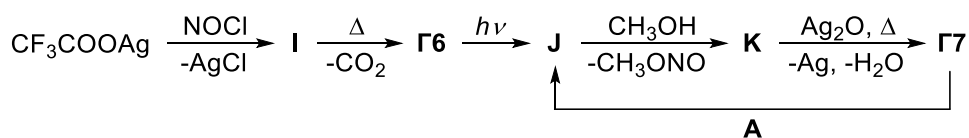
4. Г3 синтезируется в промышленных масштабах. Для чего его используют?

Название *голубого* газа Г5 произошло от греческого «чувствую запах», который Д. И. Менделеев сравнил с «запахом раков». Впервые этот газ был обнаружен при пропускании через воздух электрического разряда, в связи с чем его называли «электрической материей». Г5 – сильный окислитель, со щелочными металлами он образует солеобразные соединения. Например, при пропускании Г5 над КОН образуется G, простое вещество Н и вода.

5. О каком веществе Г5 идёт речь? Приведите его структурную формулу и упомянутую реакцию образования.

6. Определите вещества **Г** и **Н** и напишите уравнение реакции **Г5** с **КОН**, расставив коэффициенты методом электронного баланса (примите, что молекул **Н** образуется столько же, сколько вступило в реакцию **Г5**).

Наконец, *синий* газ **Г6** и *фиолетовый* газ **Г7**, можно получить по следующей схеме, где **К** – производное гидроксиламина, а относительная плотность **Г7** по **Г6** составляет 1.697.

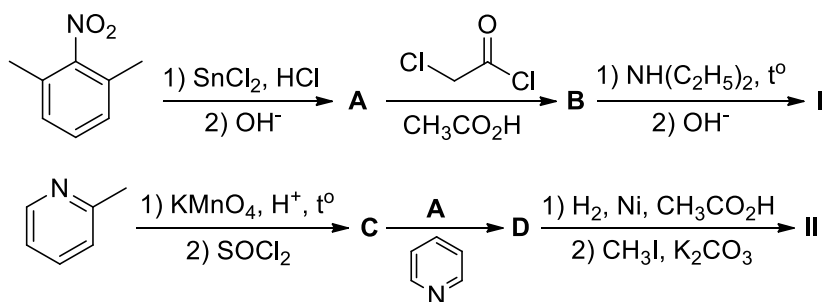


7. Приведите структурные формулы веществ **I–К**, **Г6** и **Г7**.

Задача 11-3

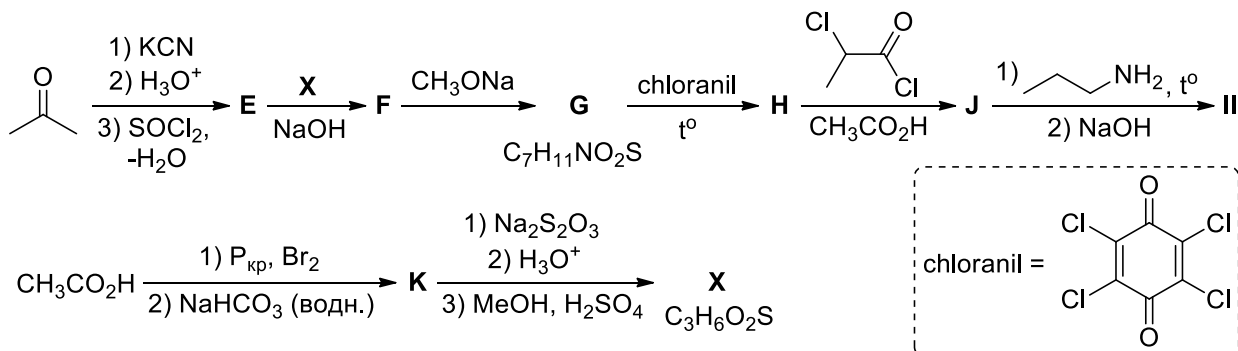
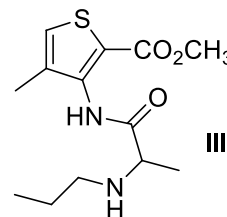
“Это дается человеку трижды: первые два раза бесплатно, а за третий нужно заплатить”
Детская загадка

Наверное, каждому из нас доводилось лечить зубы. Сегодня вряд ли кто-то согласится делать это без обезболивания. В стоматологии для снятия боли у пациента, как правило, используется местная анестезия. Одним из первых препаратов, пришедших на замену применяемым с 1898 года психотропным веществам, был Новокаин. Позднее стал использоваться Лидокаин (гидрохлорид вещества **I**) – первый местный анестетик амидного ряда. Было доказано, что анестезирующее действие Лидокаина в несколько раз сильнее, чем Новокаина, и действует он дольше. Сегодня оба этих препарата применяются достаточно редко, в современных клиниках на их место пришел Скандонест (гидрохлорид вещества **II**), который оказался безопаснее своих предшественников и может использоваться даже для анестезии больных с гипертонией и детей. Ниже приведены схемы синтеза описанных препаратов.



1. Напишите структурные формулы соединений **A – D** и **I – II**, если известно, что **I** и **II** – родственные соединения, отличающиеся строением заместителя.

Однако одним из наиболее популярных и эффективных анестетиков на сегодняшний день является Ультракаин (гидрохлорид вещества **III**), который выпускается вместе с сосудосуживающим веществом – адреналином – и обладает пролонгированным действием анестезии.



2. Напишите структурные формулы соединений **E – K** и **X**.

3. Известно, что вещество **E** и продукт его метанолиза в присутствии серной кислоты **E'** находят широкое применение в промышленности. Приведите структурную формулу **E'** и поясните, как применяются указанные вещества.

4. Можно ли применять Ультракаин для анестезии больных с гипертонией?

Задача 11-4

Соединения **X**, **Y** и **Z** имеют одинаковую брутто-формулу C₆H₁₀O. В структуре каждого из этих соединений присутствует шестичленный углеродный цикл, при этом все они относятся к разным классам органических соединений. Эти соединения можно использовать для синтеза органических накопителей водорода – веществ, способных в определенных условиях количественно присоединять, а затем, при других условиях, – отщеплять водород.

Вещество **A** получают нагреванием **X** в присутствии кислотного катализатора. При нагревании **A** с палладием на активированном угле образуется продукт **A1**, который может реагировать с водородом в присутствии никеля Ренея,

превращаясь обратно в **A**.

Взаимодействие **X** и **Y** в присутствии сильного основания при низкой температуре с последующим подкислением ведет к образованию вещества **B0**, которое при кипячении превращается в **B1**. Нагревание **B1** в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию **B2**, а гидрирование **B2** – к образованию **B**.

Реакция между **Y** и **Z** в присутствии основания дает продукт **C0**, который в кислой среде легко превращается в **C**. Дегидрирование **C** приводит к образованию **C1** и также является обратимым.

Данные о некоторых из вышеупомянутых соединений приведены в таблице.

Соединение	A	A1	B	B1	B2	C	C1
Брутто-формула	$C_{18}H_{24}$	$C_{18}H_{12}$	$C_{12}H_{20}O$	$C_{12}H_{18}O$	$C_{12}H_8O$	$C_{12}H_{20}O_2$	$C_{12}H_8O_2$
Число циклов	4	4	3	3	3	3	3

1. Напишите структурные формулы соединений **X**, **Y**, **Z**, **A**, **A1**, **B**, **B0**, **B1**, **B2**, **C**, **C0**, **C1**.

Один из критериев эффективности накопителя водорода – масса водорода, которую можно выделить из единицы массы накопителя.

2. Какое из веществ **A**, **B**, **C** наиболее эффективно с этой точки зрения, если считать дегидрирование полным и количественным?

3. Способно ли это вещество запасти больше водорода на единицу массы, чем баллоны со сжатым под давлением 15 МПа водородом объемом 40 л и массой 65 кг, и чем гидрид лития?

В реальности нагревание в присутствии палладиевого катализатора может приводить к равновесной смеси продуктов полного и частичного дегидрирования. Так, вещество **B** после длительного нагревания с катализатором при 150 °С превращается в равновесную жидкую смесь, содержащую 8 мольных % **B2**, 32% **B3** ($C_{12}H_{12}O$) и 60% **B4** ($C_{12}H_{16}O$). Считайте, что эта смесь ведет себя как идеальная.

4. Запишите структурные формулы соединений **B3** и **B4**.

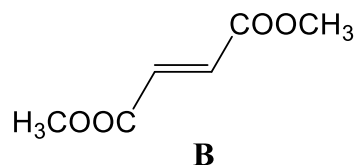
5. Рассчитайте реальное значение критерия эффективности накопления водорода в данной системе. Во сколько раз оно меньше, чем было рассчитано в п. 2?

6. За счет модернизации установки дегидрирования вещества **B** остаточное давление водорода над продуктами реакции удалось снизить в 2 раза. Во сколько раз возрастет эффективность вещества **B** как накопителя водорода по сравнению со значением из п.5?

Задача 11-5

Закон действующих масс для простой и сложной реакций

При комнатной температуре циклопентадиен (обозначим А) необратимо реагирует с диметилфумаратом (В) в этилацетате.



1. Изобразите структуру продукта присоединения АВ.

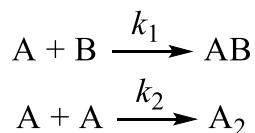
Кинетика реакции изучалась хроматографически при равных начальных концентрациях реагентов. В таблице 1 приведена зависимость концентрации продукта АВ от времени.

Таблица 1

t , мин	0	20	40	∞
$c(AB)$, М	0	0.111	0.171	0.370

2. Определите общий порядок реакции и константу скорости k_1 . Известно, что порядок может быть целым или полуцелым.

При более высокой температуре наряду с присоединением параллельно происходит димеризация диена с константой скорости k_2 .



Димеризация имеет тот же общий порядок, что и реакция присоединения. В таблице 2 приведены значения суммарной скорости расходования реагента А в двух реакциях в разные моменты времени.

Таблица 2

t , мин	Суммарная скорость расходования А, r_A , М / мин	$c(A)$, М	$c(B)$, М	$c(AB)$, М	$c(A_2)$, М
0	0.263	0.370	0.370	0	0
3	0.0296	0.102	0.267		

3. Заполните пустые места в таблице и найдите значения констант скорости k_1 и k_2 (не забудьте про размерности).

4. Суммарную скорость расходования диена можно выразить с помощью эмпирического закона действующих масс:

$$r_A = k_{\text{эмп}} (c(A))^x$$

Используя данные таблицы 2, определите эмпирический порядок x по диену А в первые 3 минуты реакции. Если не сможете рассчитать порядок, предскажите его возможные границы.

Димеризация диена может приводить к двум стереоизомерам – *экзо*- и *эндо*-. При комнатной температуре образуется только *эндо*-изомер, а при 200 °С образуется смесь продуктов в соотношении *эндо* : *экзо* = 1 : 3.

5. В каком из двух направлений реакции выше энергия активации? Какой из изомеров имеет меньшую стандартную энергию Гиббса и на сколько?

Дополнительная информация

Зависимость концентрации реагента от времени в реакции n -го порядка:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right) \text{ для } n \neq 1,$$

$$kt = \ln \frac{c_0}{c} \text{ для } n = 1.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$