

11 класс

Задача 1. Непростые полимеры

Решение

1. Количество образовавшейся воды и количество атомов водорода:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.461/18 = 0.02561 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 0.05122 \text{ моль}.$$

Общее количество образовавшихся газов:

$$n = 101325 \cdot 1.722 \cdot 10^{-3} / (8.314 \cdot 298) = 0.07042 \text{ моль}.$$

Количество углекислого газа:

$$n(\text{CO}_2) = 0.07042 \cdot 10/11 = 0.06402 \text{ моль}.$$

Оставшийся газ – вероятно, азот:

$$n(\text{N}_2) = 0.07042 - 0.06402 = 0.00640 \text{ моль},$$

$$n(\text{N}) = 2 \cdot 0.00640 = 0.0128 \text{ моль}.$$

Общая масса углерода, азота и водорода:

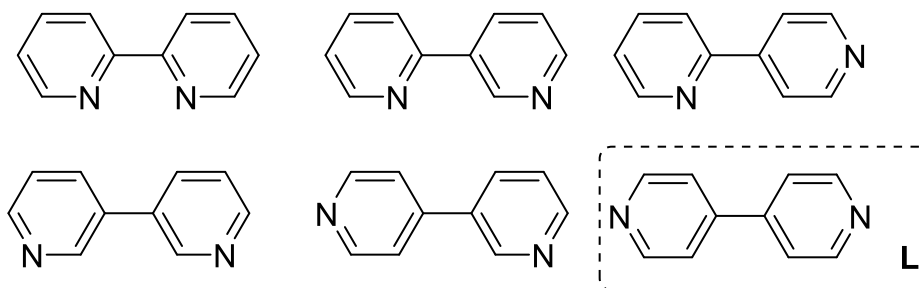
$$m = 0.0128 \cdot 14.007 + 0.06402 \cdot 12.011 + 0.05122 \cdot 1.008 = 1.000 \text{ г}.$$

Значит, вещество не содержит иных элементов.

Из соотношения числа атомов видно, что простейшая формула вещества – $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Исходя из азотного правила, такая молекула существовать не может, значит, стоит удвоить состав: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$. Эта брутто-формула соответствует бипиридилам.

2. 6 изомеров бипиридилов, из которых только один способен образовывать линейные мостики:



3. π - π стэкинг.

4. Определим соотношение C:H:N для X_1 :

$$\text{C} : \text{H} : \text{N} = \frac{14.67}{12.011} : \frac{0.99}{1.008} : \frac{10.27}{14.007} = 1.221 : 0.982 : 0.7332 = 1.66 : 1.34 : 1 = 5 : 4 : 3$$

С учетом состава лиганда ($C_{10}H_8N_2$), будем исходить из того, что X_1 содержит 10 атомов углерода, 8 атомов водорода и 6 атомов азота (из которых 2 приходится на бипиридил, а 4 – на оставшуюся часть комплекса).

Молярная масса X_1 в расчете на 1 бипиридил составляет:

$$M = 10 \cdot 12.011 + 8 \cdot 1.008 = 818.75 \text{ г/моль.}$$

4 оставшихся атома азота могут приходиться на анион исходной соли **A**. Наиболее простое предположение – нитраты, многие из которых хорошо растворимы в воде и полярных растворителях. Тогда за вычетом 4 фрагментов NO_3 и 1 фрагмента $C_{10}H_8N_2$ из общей молярной массы остается: $818.75 - 4 \cdot (14.007 + 3 \cdot 15.999) - 10 \cdot 12.011 - 8 \cdot 1.008 - 2 \cdot 14.007 = 414.55 \text{ г/моль}$. Такая масса не может приходиться на 1 атом металла, а заряд 4 нитрат-ионов могут компенсировать 2 двухвалентных катиона. Их молярная масса составит $414.55/2 = 207.27 \text{ г/моль}$ – это свинец. То есть формула X_1 – $Pb_2(C_{10}H_8N_2)(NO_3)_4$.

Аналогичный расчет соотношения числа атомов для X_2 дает соотношение $C:H:N:S = 7:4:3:2$. С учетом того, что комплекс должен содержать как минимум 10 атомов углерода, стоит удвоить соотношение до фрагмента $C_{14}H_8N_6S_4$ или $C_{10}H_8N_2C_4N_4S_4$ – что соответствует 1 молекуле бипиридила и 4 роданид-ионам. Молярная масса в расчете на 1 атомов углерода равна 803.03 г/моль , что соответствует 2 атомам свинца в остатке ($Pb_2C_{14}H_8N_6S_4$). Тогда X_2 – $Pb_2(C_{10}H_8N_2)(SCN)_4$.

Аналогичный расчет соотношения числа атомов для X_3 дает соотношение $C:H:N:S = 11:8:4:1$. Видно, что фрагменту $C_{11}H_8N_4S$ соответствует 1 молекула бипиридила, 1 роданид-ион и, с учетом того что остается 1 лишний атом азота, а в синтезе используется та же соль, что и в синтезе первого комплекса, 1 нитрат ион. На остаток (помимо $C_{10}H_8N_2$, SCN , NO_3) из всей молярной массы (в расчете на 11 атомов углерода 483.43 г/моль) приходится 207.15 г/моль , что соответствует ровно 1 атому свина. Тогда состав X_3 – $Pb(C_{10}H_8N_2)(SCN)(NO_3)$.

5. 100 мг $C_{10}H_8N_2$ содержат $0.1/156.19 = 6.403 \cdot 10^{-4}$ моль лиганда. Поскольку на 1 бипиридил в X_1 приходится 2 атома свинца, предположим, что количество соли **A** вдвое превышает количество бипиридила:

$$n(A) = 6.403 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 1.281 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$M(A) = 0.424/1.281 \cdot 10^{-3} = 331.1 \text{ г/моль}$$

Что соответствует нитрату свинца, **A** – $Pb(NO_3)_2$.

B используется в обоих оставшихся синтезах, значит, **B** – источник роданид ионов. Если это простой роданид с формулой $MSCN$, то его количество в 4 раза больше количества бипиридила:

$$M(B) = 0.249/(4 \cdot 6.403 \cdot 10^{-4}) = 97.2 \text{ г/моль.}$$

За вычетом группы SCN остается 39.1 г/моль , что соответствует калию, то есть **B** – $KSCN$.

Тогда **Б** – соль свинца. Её количество для синтеза **X₂** в 2 раза больше количества бипиридила, то есть:

$$M(\mathbf{B}) = 0.417 / (2 \cdot 6.403 \cdot 10^{-4}) = 325.6 \text{ г/моль.}$$

Если соль имеет формулу $\text{Pb}(\text{anion})_2$, то на anion приходится $(325.6 - 207.2)/2 = 59.2$ г/моль, что почти в точности соответствует ацетат-иону, **Б** – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

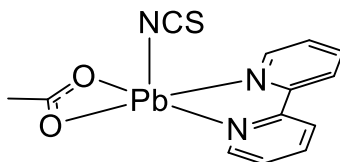
6. В структуре $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{NO}_3)$ каждый бипиридил – мостиковый (то есть образует две связи с атомами свинца), каждый роданид – мостиковый (образует две связи с атомами свинца), каждый нитрат – мостиковый и координируется к 2 атомам свинца парами атомов кислорода (то есть образует суммарно 4 связи с атомами свинца). То есть на каждую формульную единицу, содержащую 1 атом свинца, приходится 8 связей свинца с лигандами, значит, **КЧ(Pb) = 8**.

7. Если каждая элементарная ячейка X_4 содержит Z формульных единиц, то:

$$ZM = \rho N_A abc \sin \beta = 1922.5 \text{ г/моль.}$$

Соль содержит свинец, 2 аниона (ацетат с $M = 59.04$, роданид с $M = 58.08$ или нитрат с $M = 62.00$) и, по-видимому, 1 бипиридилый лиганд (его 1,1'-изомера, поскольку образовался молекулярный комплекс, $M = 156.19$). Поскольку $\text{КЧ} = 5$, то формула комплекса, вероятно, имеет вид: $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{An})(\text{An}')$ – и его молярная масса, исходя из молярных масс, лежит в пределах от 480.51 до 484.43. Тогда Z лежит в пределах от $1922.5/484.43 = 3.96$ до $1922.5/480.51 = 4.00$. Видно, что единственное целое значение $Z = 4$, тогда $M = 1922.5/4 = 480.63$, что соответствует сумме масс 1 атома свинца, 1 бипиридильного лиганда, 1 ацетат- и 1 роданид-иона. **X₄** – $\text{Pb}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{COO})$.

Структурная формула **X₄**:



Система оценивания:

1. Брутто-формула **L** – **1 балл**.
2. 6 изомеров **L** – **2 балла**. Название – **1 балл**. Всего **3 балла**.
3. Тип межмолекулярных взаимодействий – **1 балл**.
4. Металл – **2 балла**, формулы **X₁–X₃** – **по 2 балла**. Всего **8 баллов**.
5. Формулы солей **A, Б, В** – **по 2 балла**. Всего **6 баллов**.
6. Указание **КЧ** – **2 балла**.
7. Формула **X₄** – **2 балла**, верная структура – **2 балла**. Всего **4 балла**.

Задача 2. ИИ расправил плечи

Решение

1. Фактически, перед нами 5 отдельных задач из троек реплик ИИ.

1,2,3

Бинарное вещество красного цвета, содержащее кислород – по-видимому, оксид. Если общая формула оксида M_2O_n , то:

$$\frac{16n}{16n + 2M} = 0.301 \Rightarrow M = 18.6n$$

Красный оксид из получающегося набора для различных n – это Fe_2O_3 ($n = 3$).

2,3,4

Поскольку вещество все еще бинарное и содержит кислород, то вывод $M = 18.6n$ все еще справедлив. Шестизарядные ионы – скорее всего, изополисоединения, которые не образует железо, но образует получающийся при $n = 5$ ниобий +5. Итак, в этих пунктах речь о Nb_2O_5 .

3,4,5

Теперь перед нами, по-видимому, бинарный хлорид элемента 6 периода, также образующего изополизоединения. Речь может идти о вольфраме +6 или тантале +5. Как мы увидим далее, WCl_6 загадан в другом наборе. Поэтому в этом наборе загадан $TaCl_5$.

4,5,6

Вещество **X** – бинарный хлорид с известной массовой долей одного из элементов. С учетом того, что при его гидролизе образуются изополианионы, вероятнее всего, это вольфрам. По массовой доли отлично подходит WCl_6 .

5,6,7

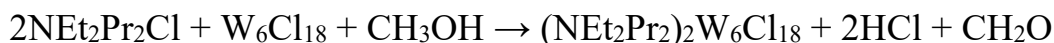
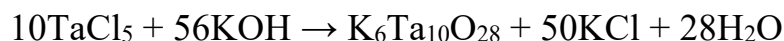
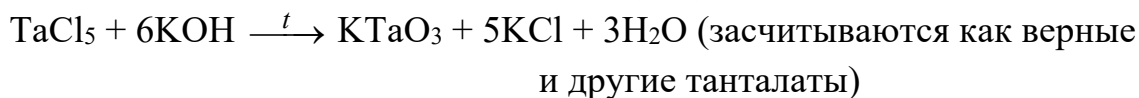
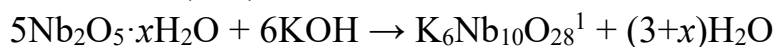
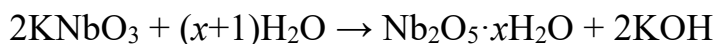
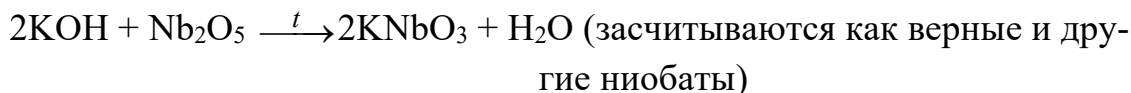
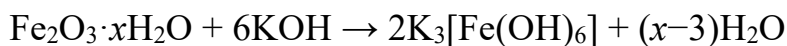
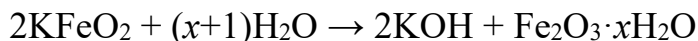
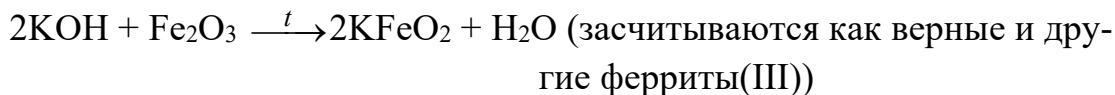
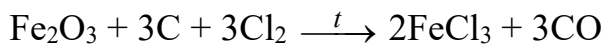
Трихлориды сложного олигомерного строения в 6 периоде могут быть характерны для Ta, W, Re. Про первые два элемента известна склонность к образованию октаэдрических кластеров в низких степенях окисления, тогда как про тригалогенида рения – образование тримерных субъединиц. В случае тантала и вольфрама, таким образом, стоит ожидать образования из M_6Cl_{18} анионов $M_6Cl_{18}^{n-}$ в виде соли $(NR_2R'_2)_nM_6Cl_{18}$. Массовая доля больше 50% в таком соединении может соответствовать только металлу.

Если $M = Ta$, $M((NR_2R'_2)_nM_6Cl_{18}) = 6 \cdot 180.95 : 0.536 = 2025.6$, на n аммониевых катионов приходится 301.8 г/моль. 4 алкильных радикала на x атомов C содержат суммарно $2x+4$ атомов H, так что $301.8 = n(14 + 12x + 2x + 4)$. При $n = 1$: $x = 70.95$ (нечетным x быть не может, так как число одинаковых алкильных групп одинаково), при $n = 2$: $x = 9.49$ (плохо), при $n = 3$: $x = 5.9$ (плохо), при $n = 4$: $x = 4.1$ (плохо).

Если $M = W$, $M((NR_2R'_2)_nM_6Cl_{18}) = 6 \cdot 183.84 : 0.536 = 2057.9$, на n аммониевых катионов приходится 316.7 г/моль. 4 алкильных радикала на x атомов C содержат суммарно $2x+4$ атомов H, так что $316.7 = n(14 + 12x + 2x + 4)$. При $n = 1$: $x = 21.34$ (плохо), при $n = 2$: $x = 10.0$ – подходит! Значит, на 4 алкильных радикала приходится 10 атомов углерода. Это возможно в случае 2 этильных и 2 пропильных радикалов, то есть загаданное вещество – $(N(C_3H_7)_2(C_2H_5)_2)_2W_6Cl_{18}$.

Условию удовлетворяет также дибутилдиметиламмоний, его соль также засчитывается как верный ответ.

2. Уравнения реакций:



Система оценивания:

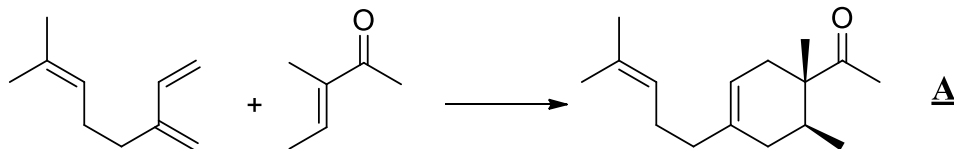
1. 4 вещества (Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , TaCl_5 , WCl_6) – по 1,5 балла, последняя формула – 2,5 балла. Всего 8,5 баллов.

2. 11 реакций по 1,5 балла. Всего 16,5 баллов.

Задача 3. В получении ароматов

Решение

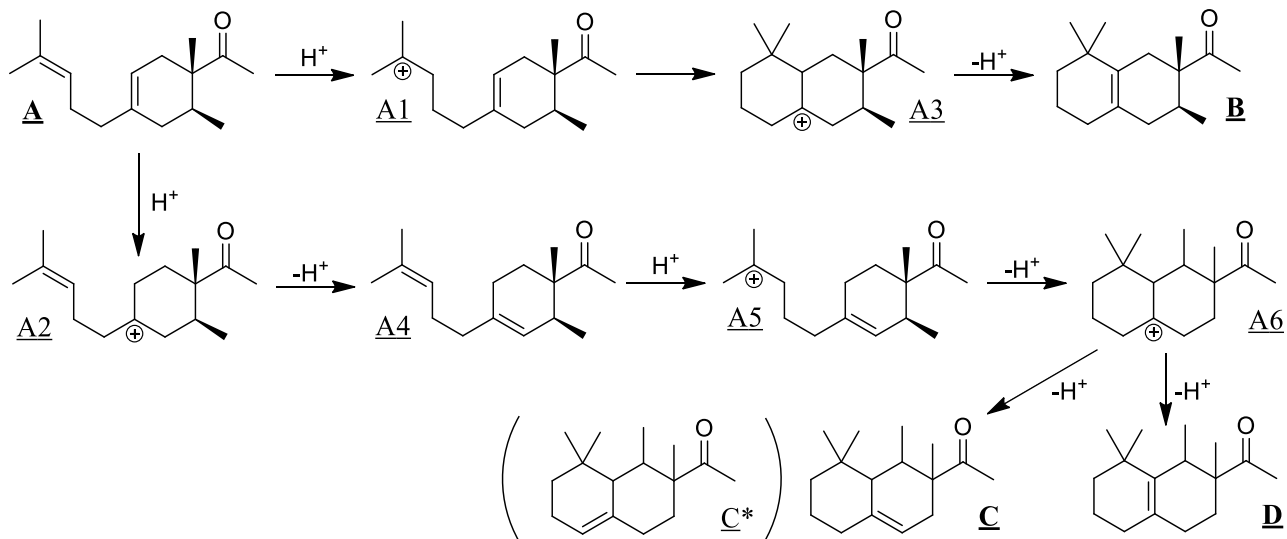
1. В ходе реакции Дильса-Альдера происходит образование замещённого циклогексена. На относительное положение заместителей в шестичленном цикле – карбонильной группы и фрагмента $\text{CH}_2\text{-R}$ – указывает структура промежуточного вещества в цепочке ниже:



2. В ходе протонирования A возможно образование двух стабильных третичных карбкатионов, A1 и A2. Циклизация A1 приводит к образованию наиболее предпочтительного шестичленного цикла, а депротонирование получившегося в результате катиона A3 даёт B.

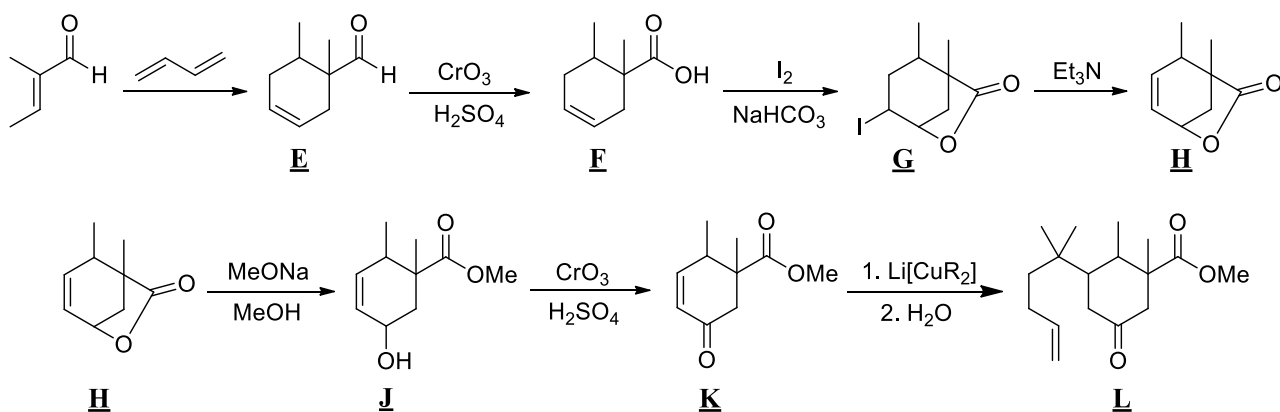
¹ Ниобаты в растворе присутствуют в зависимости от pH также в виде гексаниобат-ионов ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$).

Катион A2 способен депротонироваться с образованием алкена A4, который отличается от A положением двойной связи в цикле. Протонирование A4 и циклизация образовавшегося третичного карбокатиона A5 даёт катион A6. Его депротонирование даёт наиболее замещённый алкен D. Менее вероятно депротонирование с образованием алкенов C и C*, однако на их образование указывает наличие альдегидной группы в молекуле продукта озонолиза C. Точное положение двойной связи на основании имеющихся данных установить нельзя, однако синтез C описан в цепочке ниже.

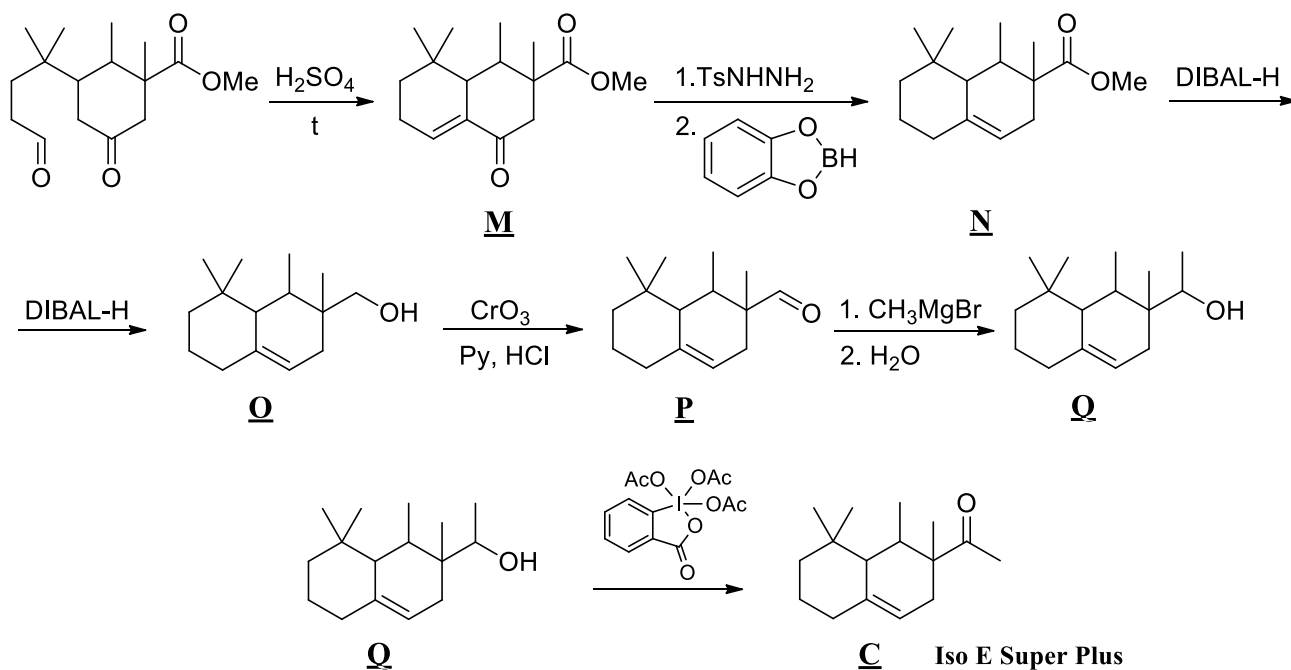


3. Молекулы соединений **B** и **D** содержат по 2 хиральных центра и имеют по $2^2 = 4$ стереоизомера. Молекула **C** содержит 3 асимметрических атома углерода и имеет $2^3 = 8$ стереоизомеров.

4. Синтез начинается с реакции Дильса-Альдера. Далее альдегид **E** окисляется до карбоновой кислоты **F**. Кислота **F** вступает в реакцию иодлактонизации – одновременного присоединения иода и карбоксилат-аниона к двойной связи – с образованием дополнительного цикла в молекуле продукта **G**. Триэтиламин используется для элиминирования HI. Далее лактон **H** раскрывается метилатом натрия с образованием сложного эфира **J**, содержащего в составе гидроксильную группу. Спиртовый гидроксил на следующей стадии подвергается окислению до карбонильной группы. Наконец, присоединение литийдиалкилкупрата по Михаэлю к ненасыщенному карбонильному соединению **K** даёт соединение **L**, озонолиз которого ведёт к образованию открытой в условии задачи структуры.



Дикarbонильное соединение при нагревании в серной кислоте вступает в реакцию альдо́льно-кroтоновой конденсации с образованием бициклического продукта **M**. Восстановительная система тозилгидразон – катехолборан ведёт к удалению карбонильной группы и миграции двойной связи. Дальнейшие трансформации нацелены на превращение сложноэфирного фрагмента в метилкетон: это восстановление соединения **N** до первичного спирта **O** (протекающее при избытке DIBAL-H), окисление до альдегида **P**, взаимодействие последнего с реактивом Гриньяра и окисление получившегося спирта **Q** до метилкетона **C**.



Система оценивания:

1. Формула **A** – 1 балл.
2. Структуры **B**, **C** (или **C***), **D** – по 1,5 балла. Всего 4,5 балла.
3. Количество стереоизомеров **B**, **C** и **D** – по 0,5 балла. Всего 1,5 балла.
4. Структурные формулы **E–Q** (изомерия двойной связи у соединений **N–Q** штрафует 0,5 балла) – по 1,5 балла. Всего 18 баллов.

Задача 4. Плавься вещество большое и маленькое

Решение

1. При температуре плавления твёрдая и жидкая фазы равновесно сосуществуют, поэтому $\Delta_{\text{пл}}G^\circ = 0$, откуда:

$$T_{\text{пл}} = \Delta_{\text{пл}}H^\circ / \Delta_{\text{пл}}S^\circ = 10900/20.1 = 542.3 \text{ К.}$$

2. Эйкозан – алкан состава $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$. Триглицерид образован из глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) и 3 молекул миристиновой кислоты ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, или $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) в результате отщепления трёх молекул воды. Тогда брутто-формула вещества будет $\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$. Рибоза – это пентоза состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Тогда ксилит будет иметь формулу $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5$.

3. Теплота на единицу массы $Q_{\text{уд}}$ связана с молярной теплотой $Q_{\text{м}}$ соотношением $Q_{\text{уд}} = Q_{\text{м}}/M$, где M – молярная масса. Объёмная теплота $Q_{\text{в}}$ связана с удельной теплотой соотношением $Q_{\text{в}} = Q_{\text{уд}} \cdot \rho$. Результаты расчёта для всех трёх веществ представлены в таблице:

Вещество	$\Delta_{\text{пл}}H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	$\rho / \text{г см}^{-3}$	$M / \text{г моль}^{-1}$	$Q_{\text{уд}} / \text{Дж г}^{-1}$	$Q_{\text{в}} / \text{Дж мл}^{-1}$
<i>n</i> -эйкозан	67.8	0.78	282.6	240	187
триглицерид миристиновой кислоты	152.2	0.86	723.2	210	181
ксилит	37.6	1.52	152.1	247	376

Наибольшей эффективностью в расчёте и на единицу массы, и на единицу объёма обладает ксилит.

4. Температуру плавления тугоплавких веществ обычно снижают добавлением растворимых в них примесей (криоскопический эффект).

5. При $T_{\text{макс}} dr/dT = 0$. Для поиска максимума данной функции удобнее работать с её логарифмом, потому что логарифм – монотонно возрастающая функция:

$$\ln r = \ln \text{const} - \frac{E_D}{RT} + \ln\left(1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}\right)$$

$$\frac{d \ln r}{dT} = \frac{E_D}{RT_{\text{макс}}^2} - \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}} = 0$$

$$\frac{E_D}{RT_{\text{макс}}^2} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}H^\circ}{RT_{\text{макс}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}}S^\circ}{R}}}$$

$$\frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}} H^\circ + E_D} = e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT_{\text{max}}}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} S^\circ}{R}}$$

$$\ln \left[\frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}} H^\circ + E_D} \right] = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT_{\text{max}}} + \frac{\Delta_{\text{пл}} S^\circ}{R}$$

$$T_{\text{max}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{\Delta_{\text{пл}} S^\circ - R \ln \left[\frac{E_D}{\Delta_{\text{пл}} H^\circ + E_D} \right]}$$

Расчёт с подстановкой в формулу известных значений даёт:

$$T_{\text{max}} = \frac{23600}{55 - 8.314 \ln \left[\frac{25000}{23600 + 25000} \right]} = 390 \text{ K}$$

Величина T_{max} может быть получена как строго – с использование полученного соотношения – так и перебором температур для данной в условии формулы.

6. Воспользуемся определением энергии активации и ранее полученной производной логарифма скорости по температуре:

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln r}{dT} = RT^2 \left[\frac{E_D}{RT^2} - \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT^2} \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} S^\circ}{R}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{RT}} e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} S^\circ}{R}}} \right] = E_D - \Delta_{\text{пл}} H^\circ \frac{e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} G^\circ}{RT}}}{1 - e^{-\frac{\Delta_{\text{пл}} G^\circ}{RT}}}$$

Температура плавления бензокаина равна $T_{\text{пл}} = \Delta_{\text{пл}} H^\circ / \Delta_{\text{пл}} S^\circ = 23600/55 = 429.1 \text{ K}$. Проведём расчёт по выведенной формуле для $T = 0.6T_{\text{пл}} = 257.5 \text{ K}$ и $T = 0.95T_{\text{пл}} = 407.6 \text{ K}$.

$$E_a(257.5 \text{ K}) = 25000 - 23600 \frac{e^{-\frac{25000 - 257.5 \cdot 55}{8.314 \cdot 257.5}}}{1 - e^{-\frac{25000 - 257.5 \cdot 55}{8.314 \cdot 257.5}}} = 24700 \text{ Дж моль}^{-1}$$

$$E_a(407.6 \text{ K}) = 25000 - 23600 \frac{e^{-\frac{25000 - 407.6 \cdot 55}{8.314 \cdot 407.6}}}{1 - e^{-\frac{25000 - 407.6 \cdot 55}{8.314 \cdot 407.6}}} = -31500 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Интересно, что вблизи температуры плавления наблюдаемая энергия активации отрицательна, то есть при повышении температуры скорость кристаллизации снижается.

Энергия активации может быть вычислена как аналитически с использованием полученной формулы, так и расчётом скоростей кристаллизации вблизи 257.5 K и 407.6 K и описанием этих данных уравнением Аррениуса, что даёт близкий результат в первом случае и ошибку порядка 2 кДж моль⁻¹ во втором.

Система оценивания:

1. Расчет температуры плавления – **2 балла**.
2. Брутто-формулы веществ **по 1 баллу**. Всего **3 балла**.
3. Наивысшая удельная теплота (с обоснованием) – **2 балла**. Наивысшая объемная теплота (с обоснованием) – **2 балла**. Всего **4 балла**.
4. Упоминание растворимых примесей или криоскопии – **2 балла**.
5. Аналитическое выражение для $T_{\max}$ – **4 балла**. Расчет $T_{\max}$ – **2 балла**. Всего **6 баллов**.
6. Аналитическое выражение для энергии активации – **4 балла**. Расчет энергии активации для двух случаев – **4 балла (по 2 балла за случай)**. Всего **8 баллов**.