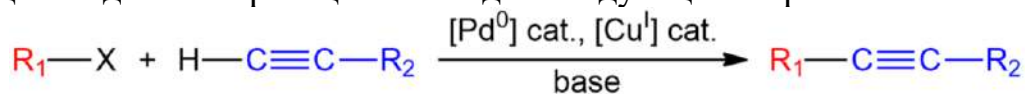


Химия 10 класс. Вариант 1

Во всех задачах необходимо привести полное обоснованное решение.

Задание 1. E pluribus unum. (16 баллов)

Реакция Соногаширы – это реакция кросс-сочетания арил- и винилгалогенидов (как правило, иодидов, бромидов или хлоридов, но не фторидов) с терминальными алкинами (алкинами с концевой тройной связью), катализируемая соединениями Pd^0 и Cu^I в присутствии оснований. В общем виде схема реакции выглядит следующим образом:



R_1 – арил или винил.

R_2 – арил, винил, алкил, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и др.

$\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{OTf}$ (трифлат – $\text{CF}_3\text{—SO}_3^-$).

$[\text{Pd}^0] \text{ cat.}$ – катализатор на основе комплексов Pd^0 (как правило, с фосфиновыми лигандами; часто образуется *in situ* из солей Pd^{2+}).

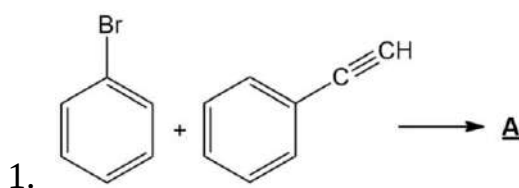
$[\text{Cu}^I] \text{ cat.}$ – сокатализатор на основе Cu^I : как правило, CuI .

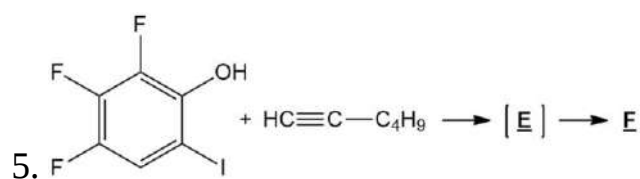
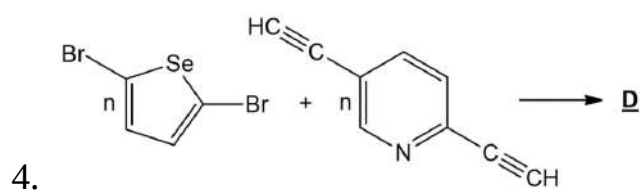
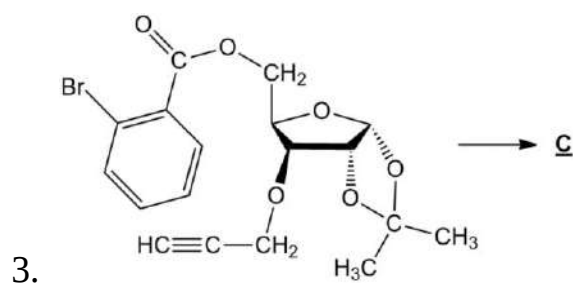
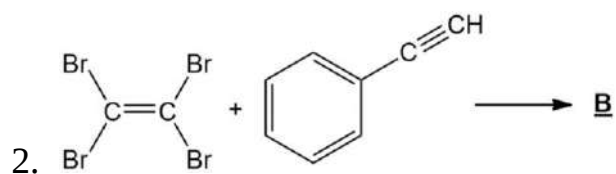
base – основание: вторичные или третичные амины, карбонаты K или Cs и др.

Руководствуясь указанной выше схемой, установите строение соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Известно, что при получении соединения **B** фенилацетилен берут в избытке; получение соединения **C** проводят в разбавленных растворах; соединение **D** является полимером; соединение **E** содержит ароматическую систему из 6 π -электронов, в то время как **F** – из 10; превращение $\text{E} \rightarrow \text{F}$ не является реакцией кросс-сочетания, но катализируется основаниями, поскольку они увеличивают нуклеофильные свойства OH -группы.

Примечание: при изображении структурных формул органических соединений связи, нарисованные жирными линиями, расширяющимися к одному из концов, “смотрят” на наблюдателя из плоскости рисунка, в то время как связи, обозначенные расширяющимися штрихами, “смотрят” от наблюдателя. Это необходимо для изображения конфигурации асимметрических атомов углерода в хиральных молекулах или для наглядного изображения объёмных многоатомных структур.

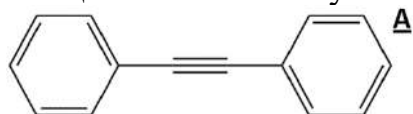
Для изображения монозамещённого бензольного кольца в ходе решения задачи допускается использовать сокращение Ph.





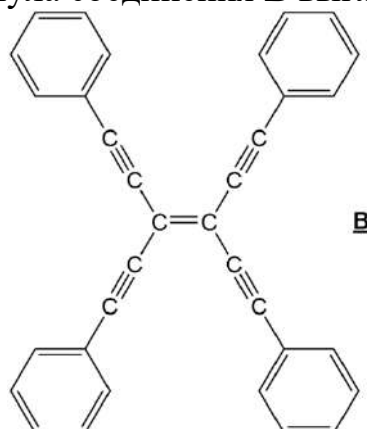
Ответ:

1) Взаимодействие фенилацетилена с бромбензолом – это классический пример реакции Соногаширы. Образуется дифенилацетилен **A**, при этом формально в ходе реакции отщепляется молекула HBr :



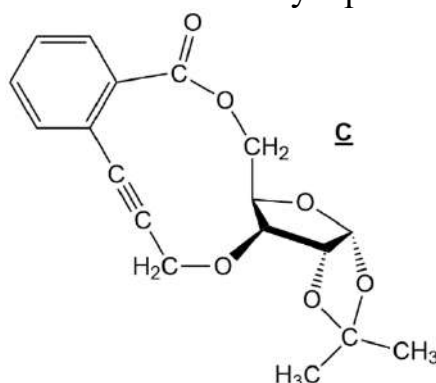
(1 балл)

2) При взаимодействии тетрабромэтилена с терминальными ацетиленами все четыре атома брома могут “замещаться” на алкины. Таким образом, структурная формула соединения **B** выглядит следующим образом:



(1 балл)

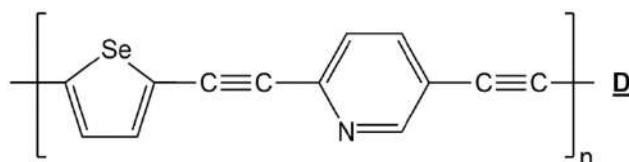
3) Реакция образования соединения **C** – чудесный пример использования реакции Соногаширы для синтеза макроциклов. Поскольку и терминальная тройная связь, и арилгалогенид являются частью одной молекулы, а реакцию проводят в разбавленном растворе, процесс протекает внутримолекулярно и приводит к циклизации. При проведении реакции в концентрированном растворе возрастает вероятность межмолекулярного сочетания.



Источник: <https://doi.org/10.1039/c3ra43827a>

(3 балла)

4) При взаимодействии диinov с органическими дигалогенидами может происходить полимеризация. Таким образом, соединение **D** имеет следующую структуру:



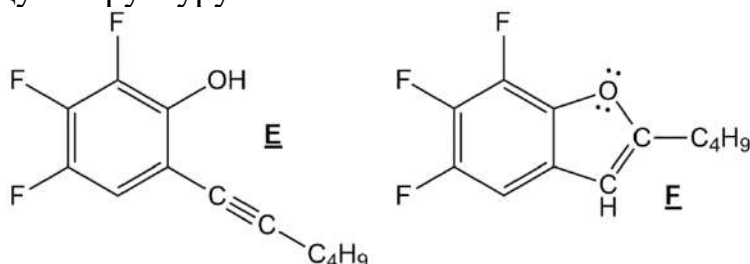
В качестве ответа принимается любой из возможных корректных изомеров соединения **D**.

Источник: <https://doi.org/10.1021/ma00100a055>

(4 балла)

5) В данном случае реакция кросс-сочетания идёт по атому углерода, содержащему в качестве заместителя иод, поскольку арилфториды, как правило, малоактивны в реакции Соногаширы. Образующийся продукт **E**

далее подвергается внутримолекулярной циклизации путём нуклеофильного присоединения ОН-группы, находящейся в орто-положении, к тройной связи. Получившееся соединение **F** является производным бензофурана и содержит ароматическую систему из 10 электронов. Таким образом, соединения **E** и **F** имеют следующую структуру:



Источник: Политанская Л.В. Разработка универсальных подходов к синтезу полифторированных азот-, кислород- и серосодержащих бензоаннелированных гетероциклов: Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук: 1.4.3 “Органическая химия” / Л.В. Политанская. – Новосибирск, 2022. – 47 с.

(7 баллов)

Критерии оценивания:

1. За установление структурных формул соединений **A**, **B** по 1 баллу – всего **2 балла**.
2. За установление структурных формул соединений **C**, **E** по 3 балла – всего **6 баллов**.
3. За установление структурных формул соединений **D**, **F** по 4 балла – всего **8 баллов**.

Итого: 16 баллов

Задание 2. Изобилие изомеров (*isos* – равный (греч.), *meros* – часть (греч.)). (24 балла)

Всем изучавшим химию известно такое явление как изомерия, придающее различные свойства одинаковым по составу молекулам. Все также знают, что открыто несколько видов изомерии, а число изомеров бывает очень большим. Так, для одного из самых токсичных и самых сложных по структуре веществ, обнаруженных в живой природе, палитоксина теоретически возможны 10^{21} изомеров.

1. Сколько всего существует структурных изомеров н-гептана? Запишите структурные формулы трех любых из них.
2. Установите, какие из перечисленных соединений способны существовать как в цис-, так и в транс-формах. Для соединений **B**, **E**, **G**, **H** напишите их тривиальные названия (имейте в виду, что тривиальные названия некоторых соединений могут отличаться для цис- и транс-форм).

А) $C_6H_{10}Cl_2$ (шестичленное циклическое соединение, в котором заместители находятся у соседних атомов углерода);

В) $C_{10}H_{18}$ (насыщенный бициклический углеводород, каждое из колец которого имеет по шесть атомов углерода);

С) C_2H_3Cl ;

Д) $CHBr=CHBr$;

Е) C_2H_2 ;

Ф) C_6H_8 (сопряженный триен);

Г) $C_{17}H_{33}COOH$ (9-октадеценовая кислота);

Н) $C_{17}H_{35}COOH$ (октадекановая кислота).

Для мостиковых бициклических соединений известен еще один вид изомерии, который получил название *in/out* изомерии или гомеоморфной изомерии. *In/out* изомеры имеют разную ориентацию заместителей в голове моста. Так, для *in,in*-изомера заместители направлены внутрь циклической системы, а в случае *out,out*-изомера – наружу (рисунок 1):

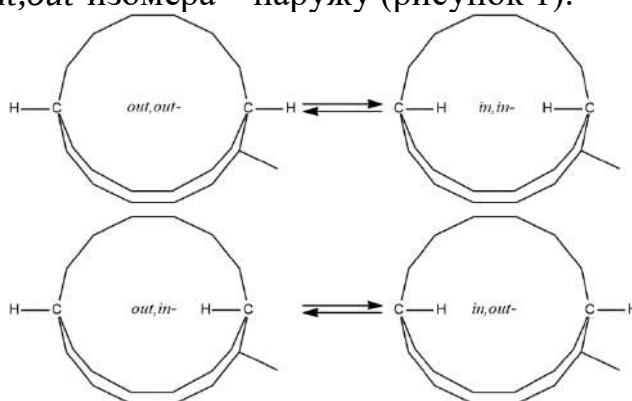


Рисунок 1 – Гомеоморфная изомеризация *out,out*- в *in,in*-форму и *out,in*- в *in,out*-форму

3. Установите, сколько изомерных продуктов образуется при последовательном протонировании макроциклического диамина, представленного на рисунке 2.

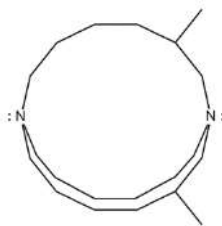
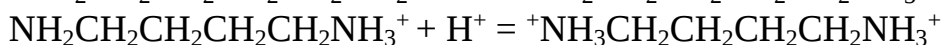
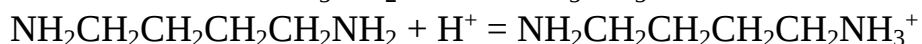


Рисунок 2 – Макроциклический диамин

Способность аминного азота к присоединению H^+ обусловлена наличием у него неподеленной электронной пары. К примеру, схема протонирования простейшего амина, метиламина, в сущности, ничем не отличается от протонирования аммиака, а протонирование диаминов происходит поэтапно:



Зачастую бывает так, что один изомер крайне затруднительно превратить в другой (представьте, к примеру, количество стадий синтеза для получения 1,2,3-триметилциклопропана из гексена-1). Тем не менее, существуют так называемые реакции изомеризации. Вам, вероятно, хорошо известна реакция изомеризации н-бутана в изобутан при нагревании в присутствии хлористого алюминия.

К еще одной реакции подобного типа (часто их называют перегруппировками) стоит отнести перегруппировку Коупа (рисунок 3), протекающую по схеме (для удобства атомы углерода пронумерованы):

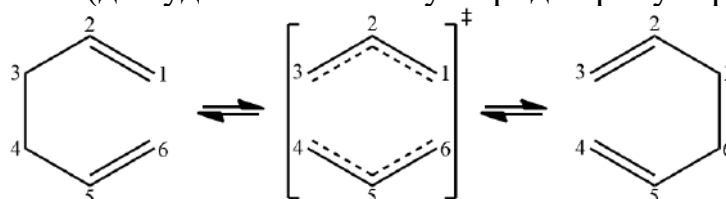


Рисунок 3 – Общая схема перегруппировки Коупа

Замена одного или нескольких атомов углерода в диене на азот приводит к соответствующим аза-диеновым системам, перегруппировка которых носит название аза-перегруппировки Коупа:

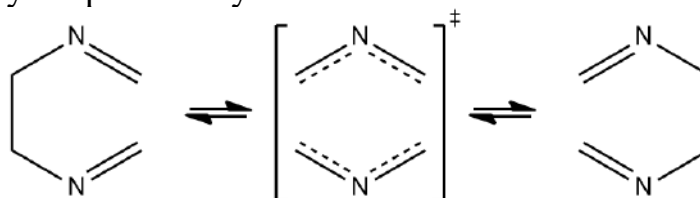
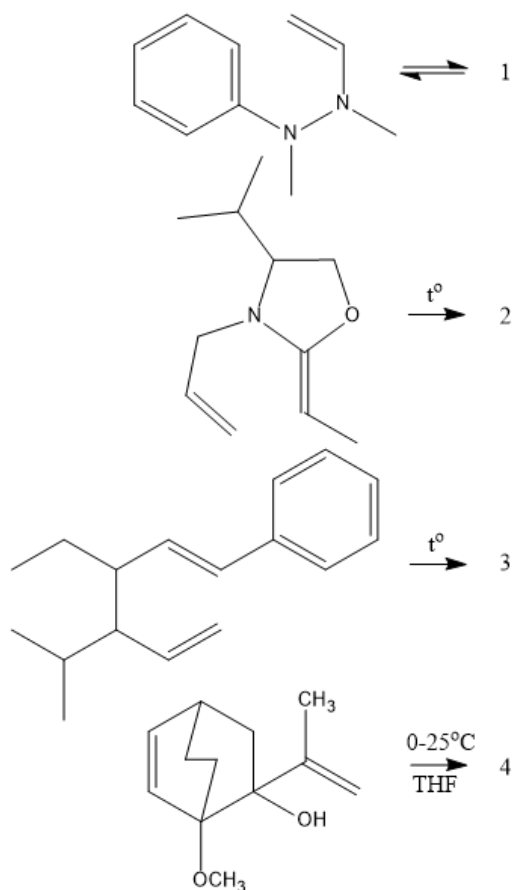
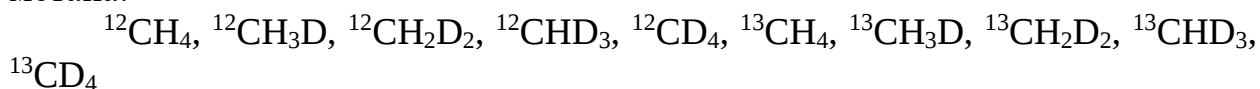


Рисунок 4 – Общая схема аза-перегруппировки Коупа

4. Пользуясь схемами на рисунках 3 и 4, предложите продукты перегруппировок следующих соединений:



Если соединения отличаются только своим изотопным составом (положение изотопной метки не важно), то они носят название *изотопологов*. К примеру, если рассматривать два изотопа водорода (^1H , D) и два изотопа углерода (^{12}C и ^{13}C), то можно записать десять различных изотопологов метана:



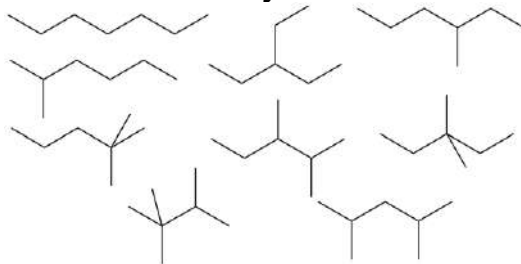
5. Сколько изотопологов может существовать у этанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), если при их составлении ограничиться следующими нуклидами: ^1H , D , ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O ?

В случае же, когда молекулы отличаются друг от друга только лишь положением изотопной метки, они называются *изотопомерами* (к примеру, $\text{CH}_3\text{-OD}$ и $\text{CH}_2\text{D-OH}$).

6. Сколько изотопомеров существует для тридейтерированного этанола?

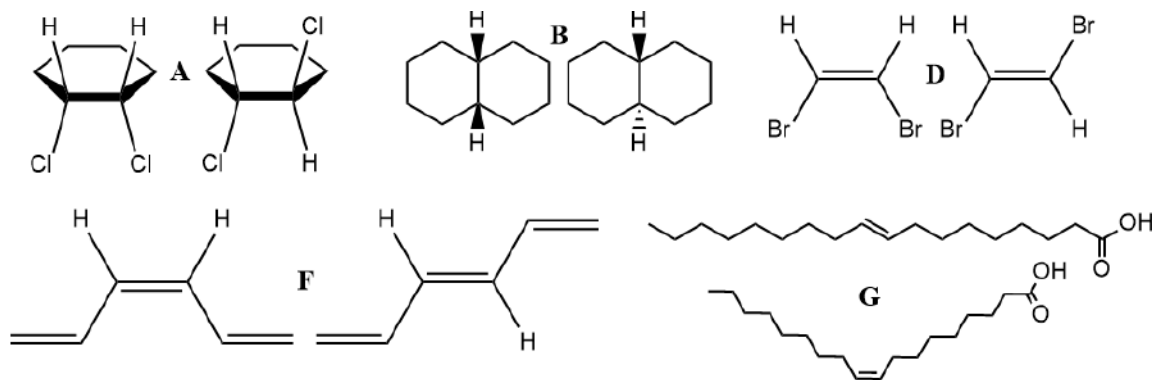
Ответ:

1) Для н-гептана возможно существование 9 структурных изомеров:



(2,5 балла)

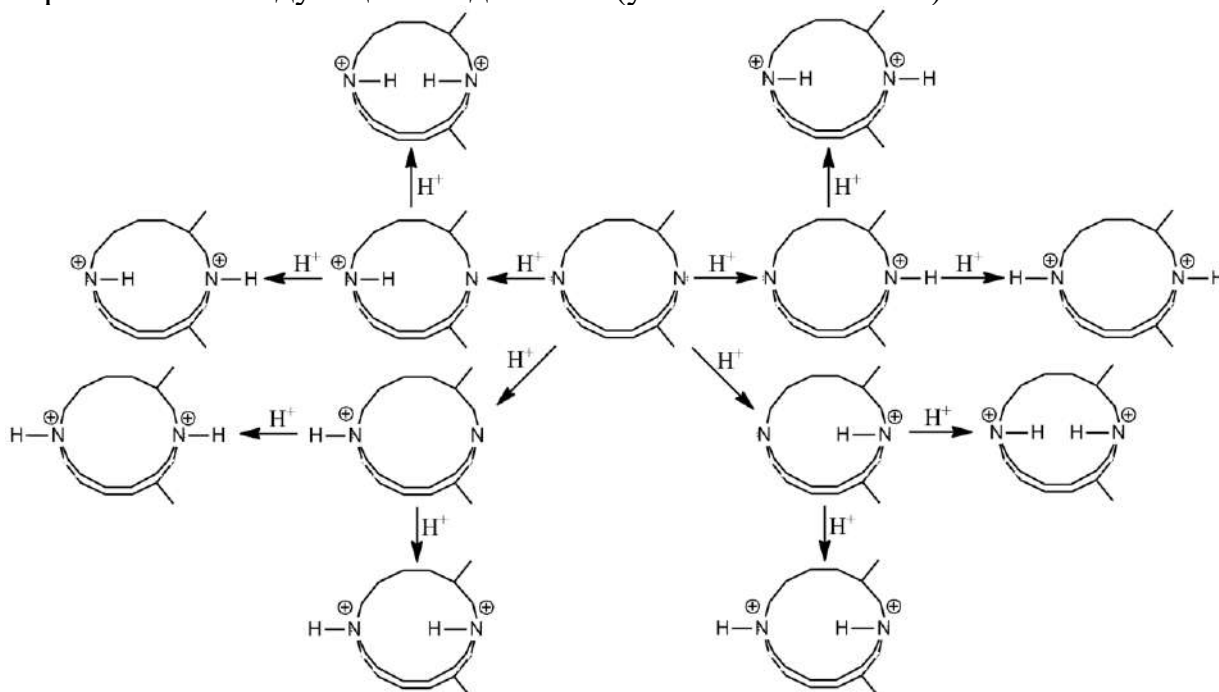
2) В цис- и транс-формах могут существовать соединения A, B, D, F, G:



B	Декалин
E	Ацетилен
G	Олеиновая кислота (цис-) Элаидиновая кислота (транс-)
H	Стеариновая кислота

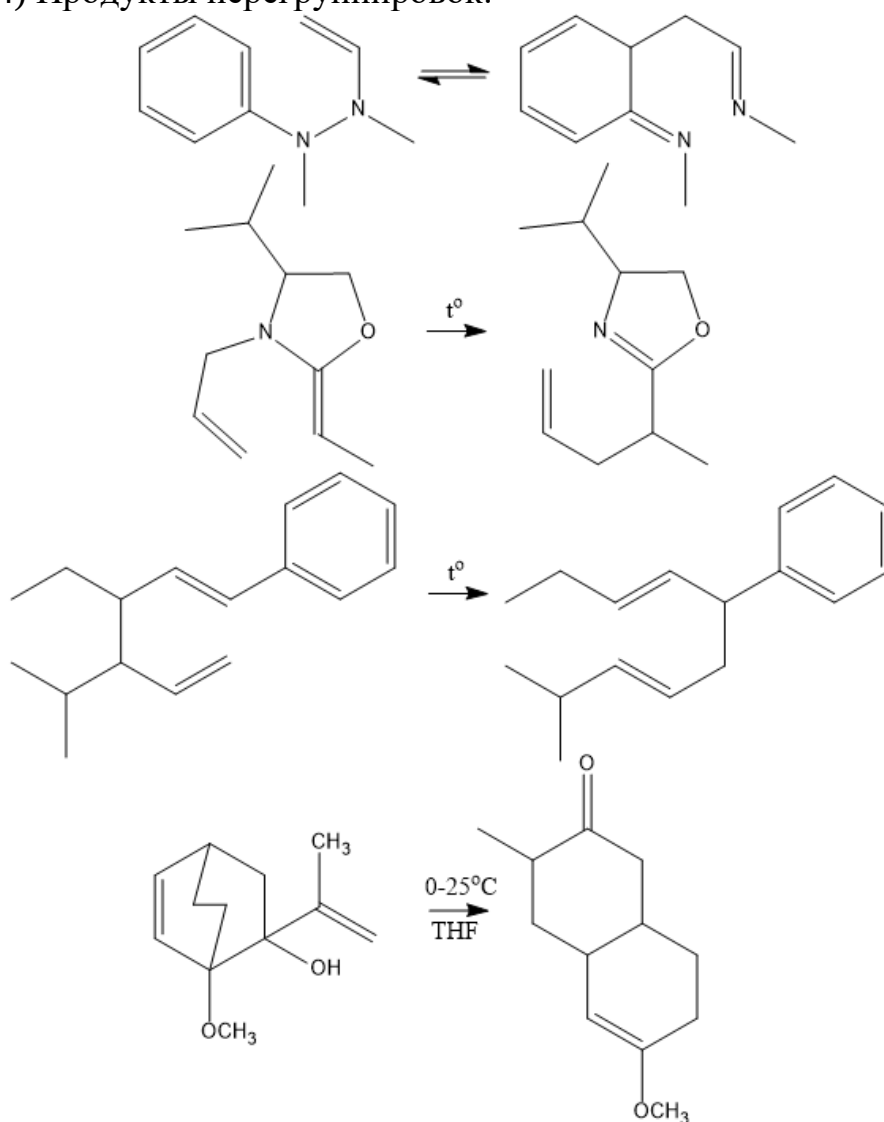
(5 баллов)

3) Протонирование макроциклического диамина приводит к образованию следующих соединений (уникальных – 8 шт).



(8 баллов)

4) Продукты перегруппировок:



(5 баллов)

5) Поскольку при записи изотопологов важен лишь изотопный состав (положение изотопной метки не важно), то комбинируя все возможные варианты, может получиться 21 изотополог:



(2,5 балла)

6) Для тридейтерированного этанола существуют 6 различных изотопомеров: $\text{H}_3\text{C}-\text{CD}_2-\text{OD}$, $\text{D}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{DH}_2\text{C}-\text{CD}_2-\text{OH}$, $\text{D}_2\text{HC}-\text{CHD}-\text{OH}$, $\text{D}_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{OD}$, $\text{DH}_2\text{C}-\text{CHD}-\text{OD}$.

(1 балл)

Критерии оценивания:

1. За установление количества структурных изомеров н-гептана – **1 балл.**
2. За написание структурных формул трех любых изомеров по 0,5 балла – всего **1,5 балла.**
3. За установление соединений, способных существовать как в цис-, так и в транс-формах по 0,5 балла – всего **2,5 балла.**
4. За написание тривиальных названий по 0,5 балла – всего **2,5 балла.**
5. За написание протонированных форм диамина по 1 баллу – всего **8 баллов.**
6. За установление соединений 1-3 по 0,5 балла – всего **1,5 балла.**
7. За установление соединения 4 – **3,5 балла.**
8. За установление числа изотопологов – **2,5 балла.**
9. За установление числа изотопомеров – **1 балл.**

Итого: 24 балла

Задание 3. Киндер церприз. (20 баллов)

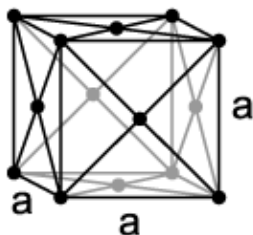
Церий – самый распространенный редкоземельный металл. Металлический церий существует в виде нескольких аллотропных модификаций, устойчивых при различных температурах. Соединения церия широко применяются в металлургии, органическом синтезе и катализе.

При взаимодействии перхлората церия(IV) с сульфатом натрия в соотношениях 1:1 и 1:3 образуются соединения, содержащие комплексные ионы **A** и **B**, соответственно. Если же исходные соединения взаимодействуют в соотношении 1:2, образуется простая соль **B**, которая имеет потенциал применения в качестве катализатора на одном из этапов производства серной кислоты.

В некоторых комплексных соединениях церий, как и многие другие лантаноиды, проявляет аномально высокие координационные числа. Известно, например, что в комплексе **Г** реализуется 12 связей между Ce^{4+} и шестью лигандами NO_3^- .

Церий способен образовывать изоморфные кристаллы, встраиваясь в кристаллическую решетку флюорита.

1. γ -Модификация церия (плотность $8,16 \text{ г/см}^3$) имеет гранецентрированную кубическую решетку. Рассчитайте объем элементарной ячейки для этой модификации. Ответ выразите в м^3 .



Гранецентрированная кубическая решетка

2. Установите формулы комплексных ионов **А** и **Б** и приведите сокращенные ионные уравнения реакций образования этих ионов.
3. Укажите, на какой стадии производства серной кислоты в качестве катализатора может применяться соединение **В**? Установите формулу **В**.
4. Установите химическую и структурную формулы соединения **Г**.
5. Что такое изоморфизм? Укажите требования к веществам, образующим изоморфные кристаллы.
6. Рассчитайте количество атомов церия в полый наночастице диоксида церия с внутренним диаметром 150 нм и толщиной $1 \cdot 10^4$ пм ($\rho(\text{CeO}_2) = 7,22 \text{ г/см}^3$).

Справочные данные:

Таблица перевода единиц измерения:

1 пм	10^{-12} м
1 нм	10^{-9} м

В кристаллической решетке можно выделить наименьший параллелепипед, трансляцией (размножением) которого во всех трех измерениях получается кристалл. Такая структурная единица называется элементарной ячейкой. Длина, ширина и высота такой ячейки называются ее параметрами.

Ответ:

1) Поскольку γ -модификация церия представлена гранецентрированной кубической решеткой, количество атомов в одной элементарной ячейке равняется 4. Атомная масса церия равна 140 а.е.м.

Найдем объем элементарной ячейки:

$$a^3 = \frac{z \cdot Ar}{N_A \cdot \rho},$$

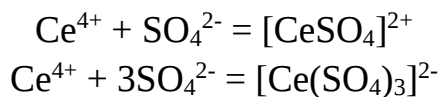
$$a^3 = \frac{4 \cdot 140}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,16 \cdot 10^6} = 1,14 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3,$$

$$V = a^3,$$

$$V = 1,14 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3.$$

(3 балла)

2) Комплексные ионы **А** и **Б** имеют брутто-формулы $[\text{CeSO}_4]^{2+}$ и $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ соответственно. Сокращенные ионные уравнения образования **А** и **Б**:

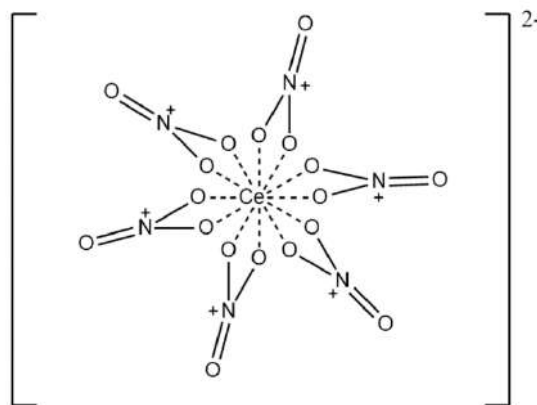


(4 балла)

3) Соединение **В** имеет формулу $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и может применяться в качестве катализатора на стадии окисления SO_2 до SO_3 .

(2 балла)

4) Химическая формула нитратного комплекса $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Структура комплексного соединения:



(2 балла)

5) Изоморфизм — свойство элементов замещать друг друга в структуре кристалла. Изоморфизм возможен при сходных зарядах, размерах и поляризуемости.

(3 балла)

6) Рассчитаем количество атомов церия, входящего в состав наночастицы:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{шара}} &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \\
 V_{\text{внешнего шара}} &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (85 \cdot 10^{-7})^3 = 2,57 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \\
 V_{\text{внутреннего шара}} &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (75 \cdot 10^{-7})^3 = 1,77 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \\
 V_{\text{CeO}_2} &= V_{\text{внешнего шара}} - V_{\text{внутреннего шара}} \\
 V_{\text{CeO}_2} &= 2,57 \cdot 10^{-15} - 1,77 \cdot 10^{-15} = 8 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \\
 m_{\text{CeO}_2} &= \rho \cdot V_{\text{CeO}_2} \\
 m_{\text{CeO}_2} &= 7,22 \cdot 8 \cdot 10^{-16} = 5,776 \cdot 10^{-15} \text{ г} \\
 n_{\text{CeO}_2} &= \frac{m(\text{CeO}_2)}{M(\text{CeO}_2)} \\
 n_{\text{CeO}_2} &= \frac{5,776 \cdot 10^{-15}}{172} = 3,36 \cdot 10^{-17} \text{ моль} \\
 n_{\text{CeO}_2} &= n_{\text{Ce}} \\
 N_{\text{Ce}} &= n_{\text{Ce}} \cdot N_A \\
 N_{\text{Ce}} &= 3,36 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,02 \cdot 10^7
 \end{aligned}$$

(6 баллов)

Критерии оценивания:

1. За расчет объема элементарной ячейки – **3 балла**.
2. За установление формул комплексных ионов и написание уравнений по 1 баллу – всего **4 балла**.
3. За установление строения соединения **В** и ответ на вопрос по 1 баллу – всего **2 балла**.
4. За установление структурной и химической формул – **2 балла**.
5. За объяснение понятия изоморфизм и указание критериев изоморфизма по 1 баллу – всего **3 балла**.
6. За расчет количества атомов в наночастице – **6 баллов**.

Итого: 20 баллов

Задание 4. Посвящается Анри Луи Ле Шателье. (20 баллов)

Синтез аммиака из элементов – процесс Габера-Боша – по праву считают одной из важнейших промышленных химических реакций, когда-либо разработанных. Его реализация привела к значительному увеличению производства минеральных удобрений, что обеспечило резкий рост урожайности, а, значит, способствовало повышению количества населения и снижению голода. Однако этот процесс долгое время оставался нереализованным, поскольку не могли подобрать условия его осуществления. Ситуация улучшилась после работ Анри Луи Ле Шателье, посвященных исследованию равновесия обратимых реакций.



Анри Луи Ле Шателье
1850-1936

1. Напишите реакцию синтеза аммиака из элементов. В чем, по - Вашему, причина сложности её промышленной реализации?

2. Рассчитайте равновесный выход аммиака (φ) при различных температурах и давлениях, заполнив таблицу:

№ опыта	Температура, К	Давление, МПа	Кр (МПа ⁻²)	φ , %
1	723	1,01	$4,5 \cdot 10^{-5}$	
2	723	30,30	$7,9 \cdot 10^{-5}$	
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	

Учтите, что приведенные в таблице константы равновесия (Кр) выражены через парциальные давления реагентов.

3. Сравните результаты, полученные в опытах 1 – 3 и сделайте выводы о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака. Объясните причины такого влияния.

4. Сформулируйте принцип смещения равновесия обратимой реакции, предложенный Ле Шателье.

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия аммиака с азотной кислотой, цезием, водным раствором хлорида никеля (II), фосфином, надпероксидом калия.

Для справки:

1. *Парциальное давление (лат. partialis «частичный») - давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре. Общее давление газовой смеси является суммой парциальных давлений её компонентов. Парциальное давление отдельных компонентов газов в идеальном газе рассчитывается по формуле: $p_i = x_i \cdot P$, где x_i - мольная доля компонента газовой смеси, P - общее давление газовой смеси.*

2. *Равновесный выход продукта – это отношение количества продукта реакции в момент равновесия к начальному количеству одного из реагентов (взятого не в избытке) с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Ответ:



Сложность промышленной реализации данной реакции состоит в том, молекула N_2 обладает малой реакционной способностью и имеет большую энергию связи (941,6 кДж/моль), для разрыва этой прочной связи необходимы специальные условия; данная реакция является обратимой, экзотермической, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ($\Delta H_{298} = -91,96$ кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической ($\Delta H_{725} = -112,86$ кДж/моль); реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением объема, максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс при высоком давлении и низких температурах. Синтез аммиака протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора.

2. При температуре T и давлении P определим парциальные давлений компонентов в равновесной смеси:

$$p_{NH_3} = \chi \cdot p; p_{N_2} = \frac{1}{4} p(1 - \chi); p_{H_2} = \frac{3}{4} p(1 - \chi);$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$\begin{aligned}
\sqrt{K_p} &= \frac{\sqrt{p_{NH3}^2}}{\sqrt{p_{N2}p_{H2}^3}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{(\frac{3p(1-\chi)}{4})^3}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\frac{27p^3(1-\chi)^3}{64}}} \\
&= \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \frac{\sqrt{27p^3(1-\chi)^3}}{8}} = \frac{\chi \cdot p}{0,1875 \sqrt{3p^4(1-\chi)^4}} \\
&= \frac{\chi \cdot p}{0,1875p^2(1-\chi)^2\sqrt{3}} = \frac{\chi \cdot p}{0,325p^2(1-\chi)^2} = \frac{\chi}{0,325p(1-\chi)^2}
\end{aligned}$$

$$\frac{1}{\sqrt{K_p}} = \frac{0,325p(1-\chi)^2}{\chi}$$

$$\frac{(1-\chi)^2}{\chi} = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p}$$

$$a(723 \text{ K}; 1,013 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 148,59 \frac{1}{0,325 \cdot 30} = 15,24$$

$$a(723 \text{ K}; 30,3 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 112,10 \frac{1}{0,325 \cdot 30} = 11,497$$

$$a(573 \text{ K}; 30,3 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 11,62 \frac{1}{0,325 \cdot 30} = 1,192$$

$$\frac{(1-\chi)^2}{\chi} = a$$

$$(1-\chi)^2 = a\chi$$

$$1 - 2\chi + \chi^2 - a\chi = 0$$

$$1 - \chi(2 + a) + \chi^2 = 0$$

При 723 К 1,01 МПа:

$$\begin{aligned}
\chi(723) &= \frac{2+15,24 \pm \sqrt{(2+15,24)^2 - 4}}{2} = \frac{17,24 \pm \sqrt{293,2176}}{2} = \frac{17,24 \pm 17,123}{2} = \\
&17,182; 0,058 \quad \chi_1 = 17,182 - \text{посторонний корень}
\end{aligned}$$

$$\chi_2 = 0,058$$

При 723 К 30,3 МПа:

$$\chi(723) = \frac{2+11,497 \pm \sqrt{(2+11,497)^2 - 4}}{2} = \frac{13,497 \pm \sqrt{178,181}}{2} = \frac{13,497 \pm 13,348}{2} = 13,423; 0,074$$

$$\chi_1 = 13,423 - \text{посторонний корень}$$

$$\chi_2 = 0,074$$

При 573 К; 30,30 МПа:

$$\chi(573 \text{ К}, 30,3 \text{ МПа}) = \frac{2+1,192 \pm \sqrt{(2+1,192)^2 - 4}}{2} = \frac{3,192 \pm \sqrt{6,189}}{2} = \frac{3,192 \pm 2,488}{2} = 2,84; 0,352$$

$$\chi_1 = 2,84 - \text{посторонний корень}$$

$$\chi_2 = 0,352$$

Расчет равновесного выхода аммиака:

При 723 К, 1,013 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,058$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,058) = \frac{0,942}{4} = 0,2355 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,058) = \frac{3 \cdot 0,942}{4} = 0,7065 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,058}{2} = 0,029 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,029 \text{ моль} + 0,2355 \text{ моль} = 0,2645 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,058}{2 \cdot 0,2645} = \frac{0,058}{0,529} \times 100\% = 10,96 \%$$

При 723 К 30,3 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,074$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,074) = \frac{0,926}{4} = 0,2315 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,074) = \frac{3 \cdot 0,926}{4} = 0,6945 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,074}{2} = 0,037 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,037 \text{ моль} + 0,2315 \text{ моль} = 0,2685 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,074}{2 \cdot 0,2685} = \frac{0,074}{0,524} \times 100\% = 13,78 \%$$

При 573 К 30,3 МПа: Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,352$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,352) = \frac{0,648}{4} = 0,162 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,352) = \frac{3 \cdot 0,648}{4} = 0,486 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,352}{2} = 0,176 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,176 \text{ моль} + 0,162 \text{ моль} = 0,338 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,352}{2 \cdot 0,338} = \frac{0,352}{0,676} \times 100\% = 52,07 \%$$

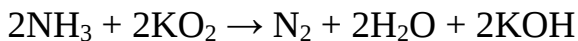
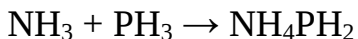
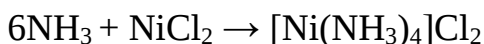
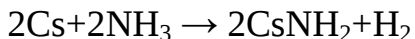
3. При увеличении давления равновесный выход увеличивается, что связано с уменьшением объема системы.

При повышении температуры выход снижается, поскольку реакция $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ - экзотермическая, и равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты. Процесс синтеза аммиака требует высоких давлений и температур, а также использования катализатора, но выход продукта довольно низкий, поэтому в промышленности используют рецикл непрореагировавшей азото-водородной смеси.

N опыта	Температу ра, К	Давлени е, МПа	Кр (МПа ⁻²)	φ, %
1	723	1,01	$4,5 \cdot 10^{-5}$	10,9 6
2	723	30,30	$7,9 \cdot 10^{-5}$	13,7 8
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	52,0 7

4. Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или

понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.



Критерии оценивания:

За написание уравнения реакции синтеза аммиака из элементов – 1 балл

За аргументированный вывод о сложности промышленной реализации синтеза аммиака из элементов – 2 балла

За вычисление равновесного выхода аммиака в опытах 1-3 – по 3 балла – 9 баллов

За аргументированный вывод о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака – 2 балла

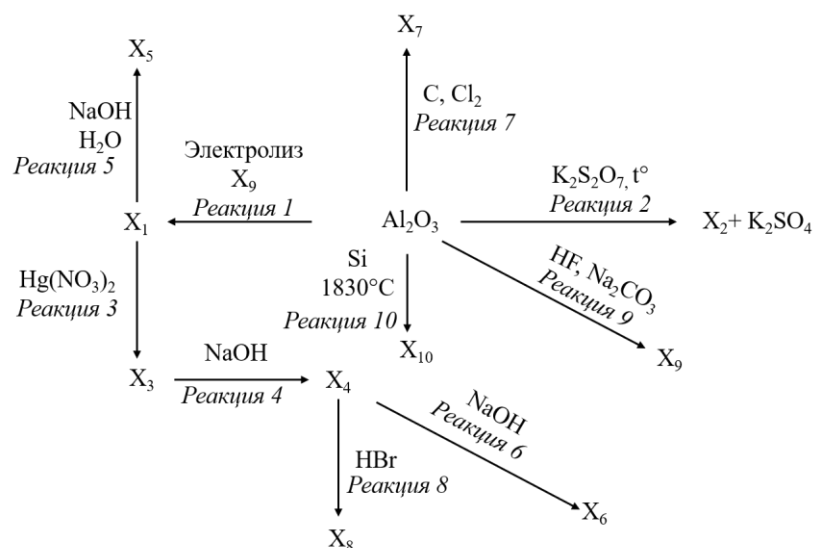
За формулировку принципа Ле Шателье – 1 балл.

За верное написание уравнений реакций аммиака с азотной кислотой, цезием, водным раствором хлорида никеля (II), фосфином, надпероксидом калия – по 1 баллу – 5 баллов

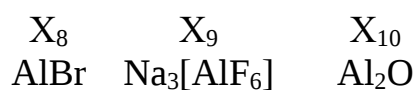
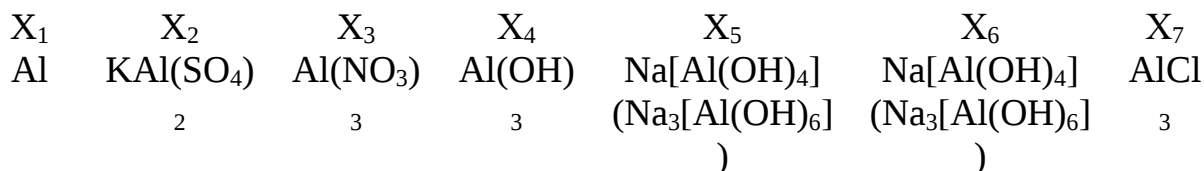
Итого 20 баллов

Задание 5. Забывчивая аспирантка. (20 баллов)

Аспирантка Люся забыла подготовиться к заседанию кафедры, на котором должна была сделать доклад о химических свойствах алюминия. Ее «подруга» Клавдия напомнила Люсе об этом, но сделала это в самый последний момент. Люся успела только схематично изобразить превращения алюминия, но не составила уравнения химических реакций. В спешке она умудрилась забыть, что скрывается под литерами «X». Точно помнила только, что везде зашифрованы соединения алюминия, X_2 называют «жженные квасцы», X_7 – средняя соль, X_9 – комплексное соединение, в котором металл проявляет К.Ч. = 6, а в реакции 10 образуется два оксида. Помогите Люсе написать уравнения химических реакций, соответствующие следующей последовательности превращений, и укажите вещества X_1 - X_{10} .



Ответ:



1. $2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (электролиз)} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2$
2. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
3. $3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Hg}$
4. $\text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$
5. $\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$ ($2\text{Al} + 6\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2$)
6. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ($\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$)
7. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$
8. $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{AlBr}_3 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{HF} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
10. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si} \rightarrow \text{Al}_2\text{O} + \text{SiO}_2$

Критерии оценивания:

За установление веществ X1-X10 – по 1 баллу – 10 баллов

За верное написание уравнений реакций 1-10 – по 1 баллу – 10 баллов

Итого: 20 баллов

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	—	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	—	—	—	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	—	H	?	?	M	H	H	H	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	P	P	P	?	—	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	—	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	—	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	?	?	H	?	?
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	?	H	?	?	?	P	?	?	H	H	M	?	P
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	H	?	?	?	H	H	H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	?	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P

«P» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O);

«M» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O)

«H» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды);

«—» – в водной среде разлагается

«?» – нет достоверных сведений о существовании соединений

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au →
 активность металлов уменьшается

[illegible]

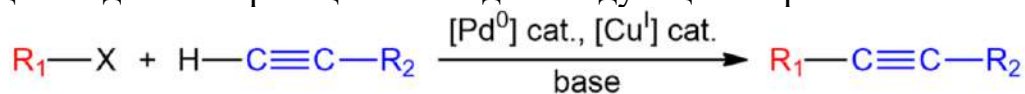
Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой IUPAC (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены Комиссией IUPAC по изотопному содержанию и атомным массам (CIAAW), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Кембриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПСХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Зверев (<http://vk.com/ansvart>).

Химия 10 класс. Вариант 2

Во всех задачах необходимо привести полное обоснованное решение.

Задание 1. E pluribus unum. (16 баллов)

Реакция Соногаширы – это реакция кросс-сочетания арил- и винилгалогенидов (как правило, иодидов, бромидов или хлоридов, но не фторидов) с терминальными алкинами (алкинами с концевой тройной связью), катализируемая соединениями Pd^0 и Cu^I в присутствии оснований. В общем виде схема реакции выглядит следующим образом:



R_1 – арил или винил.

R_2 – арил, винил, алкил, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и др.

X – I, Br, Cl, OTf (трифлат – $\text{CF}_3\text{—SO}_3^-$).

$[\text{Pd}^0] \text{ cat.}$ – катализатор на основе комплексов Pd^0 (как правило, с фосфиновыми лигандами; часто образуется *in situ* из солей Pd^{2+}).

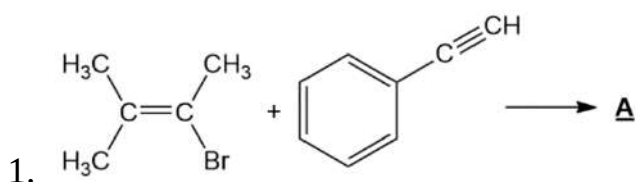
$[\text{Cu}^I] \text{ cat.}$ – сокатализатор на основе Cu^I : как правило, CuI .

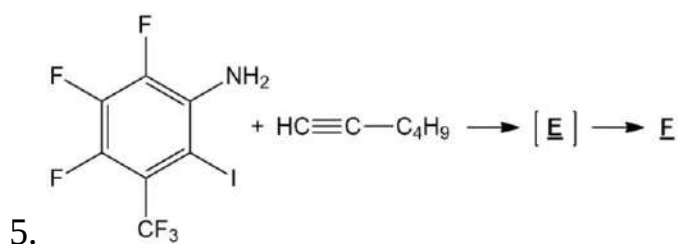
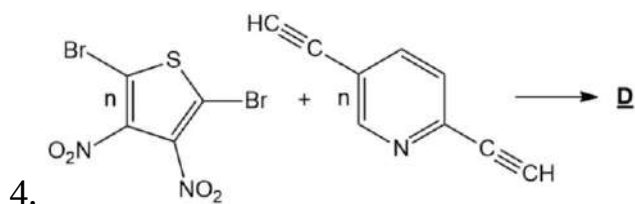
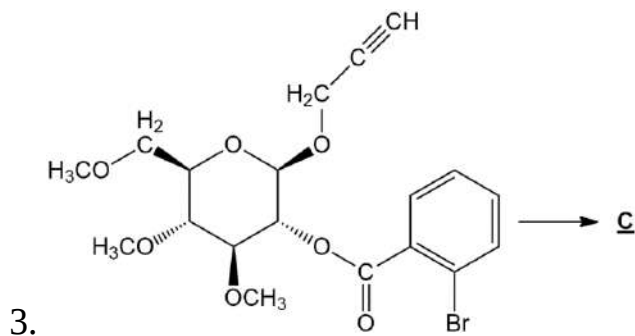
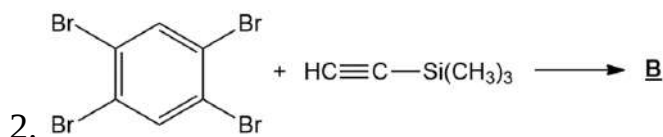
base – основание: вторичные или третичные амины, карбонаты K или Cs и др.

Руководствуясь указанной выше схемой, установите строение соединений А, В, С, D, Е, F. Известно, что при получении соединения В триметилсилилацетилен берут в избытке; получение соединения С проводят в разбавленных растворах; соединение D является полимером; соединение Е содержит ароматическую систему из 6 π -электронов, в то время как F – из 10; превращение $\text{E} \rightarrow \text{F}$ в пятом пункте задачи не является реакцией кросс-сочетания, но катализируется основаниями, поскольку они увеличивают нуклеофильные свойства NH_2 -группы.

Примечание: при изображении структурных формул органических соединений связи, нарисованные жирными линиями, расширяющимися к одному из концов, “смотрят” на наблюдателя из плоскости рисунка, в то время как связи, обозначенные расширяющимися штрихами, “смотрят” от наблюдателя. Это необходимо для изображения конфигурации асимметрических атомов углерода в хиральных молекулах или для наглядного изображения объёмных многоатомных структур.

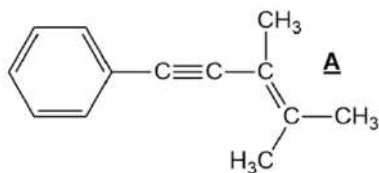
Для изображения монозамещённого бензольного кольца в ходе решения задачи допускается использовать сокращение Ph.





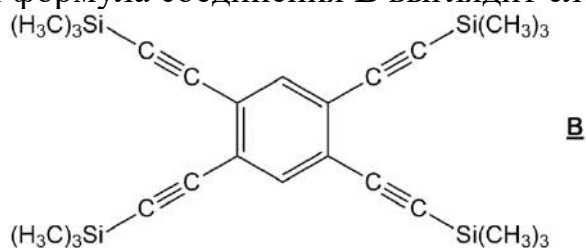
Ответ:

1) Взаимодействие 2-бром-3-метилбутена-2 с фенилацетиленом – это классический пример реакции Соногаширы, при этом формально в ходе реакции отщепляется молекула HBr. Соединение **A** имеет следующую структуру:



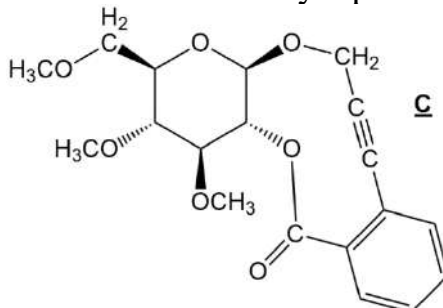
(1 балл)

2) При взаимодействии 1,2,4,5-тетрабромбензола с терминальными ацетиленами все четыре атома брома могут “замещаться” на алкины. Таким образом, структурная формула соединения **B** выглядит следующим образом:



(1 балл)

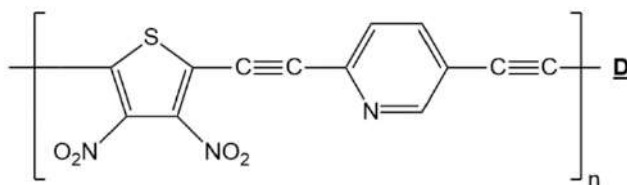
3) Реакция образования соединения **C** – чудесный пример использования реакции Соногаширы для синтеза макроциклов. Поскольку и терминальная тройная связь, и арилгалогенид являются частью одной молекулы, а реакцию проводят в разбавленном растворе, процесс протекает внутримолекулярно и приводит к циклизации. При проведении реакции в концентрированном растворе возрастает вероятность межмолекулярного сочетания.



Источник: <https://doi.org/10.1039/c3ra43827a>

(3 балла)

4) При взаимодействии диенов с органическими дигалогенидами может происходить полимеризация. Таким образом, соединение **D** имеет следующую структуру:

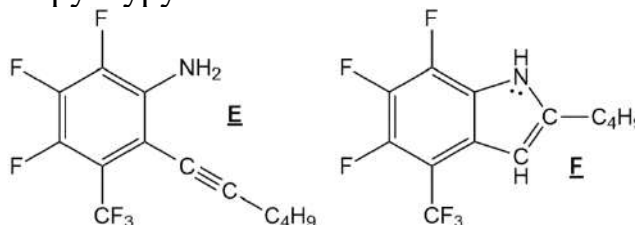


В качестве ответа принимается любой из возможных корректных изомеров соединения **D**.

Источник: <https://doi.org/10.1021/ma00100a055>

(4 балла)

5) В данном случае реакция кросс-сочетания идёт по атому углерода, содержащему в качестве заместителя иод, поскольку арилфториды, как правило, малоактивны в реакции Соногаширы. Образующийся продукт **E** далее подвергается внутримолекулярной циклизации путём нуклеофильного присоединения NH_2 -группы, находящейся в орто-положении, к тройной связи. Получившееся соединение **F** является производным индола и содержит ароматическую систему из 10 электронов. Таким образом, соединения **E** и **F** имеют следующую структуру:



Источник: Политанская Л.В. Разработка универсальных подходов к синтезу полифторированных азот-, кислород- и серосодержащих бензоаннелированных гетероциклов: Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук: 1.4.3 “Органическая химия” / Л.В. Политанская. – Новосибирск, 2022. – 47 с.

(7 баллов)

Критерии оценивания:

1. За установление структурных формул соединений **A, B** по 1 баллу – всего **2 балла**.
 2. За установление структурных формул соединений **C, E** по 3 балла – всего **6 баллов**.
 3. За установление структурных формул соединений **D, F** по 4 балла – всего **8 баллов**.
- Итого: 16 баллов**

Задание 2. Изобилие изомеров (*isos* – *равный (греч.)*, *meros* – *часть (греч.)*). (24 балла)

Всем изучавшим химию известно такое явление как изомерия, придающее различные свойства одинаковым по составам молекулам. Все также знают, что открыто несколько видов изомерии, а число изомеров бывает очень большим. Так, для одного из самых токсичных и самых сложных по структуре веществ, обнаруженных в живой природе, палитоксина теоретически возможны 10^{21} изомеров.

1. Сколько всего существует структурных изомеров 2-метилгексана? Запишите структурные формулы трех любых из них.

2. Установите, какие из перечисленных соединений способны существовать как в цис-, так и в транс-формах. Для соединений B, E, G, H напишите их тривиальные названия (имейте в виду, что тривиальные названия некоторых соединений могут отличаться для цис- и транс-форм).

A) $C_5H_8Br_2$ (пятичленное циклическое соединение, в котором заместители находятся у соседних атомов углерода);

B) $C_{10}H_{18}$ (насыщенный бициклический углеводород, каждое из колец которого имеет по шесть атомов углерода);

C) бутен-2;

D) гексен-1;

E) C_2H_2 ;

F) C_6H_8 (сопряженный триен);

G) $C_{17}H_{33}COOH$ (9-октадеценовая кислота);

H) $C_{17}H_{35}COOH$ (октадекановая кислота).

Для мостиковых бициклических соединений известен еще один вид изомерии, который получил название *in/out* изомерии или гомеоморфной изомерии. *In/out* изомеры имеют разную ориентацию заместителей в голове моста. Так, для *in,in*-изомера заместители направлены внутрь циклической системы, а в случае *out,out*-изомера – наружу (рисунок 1):

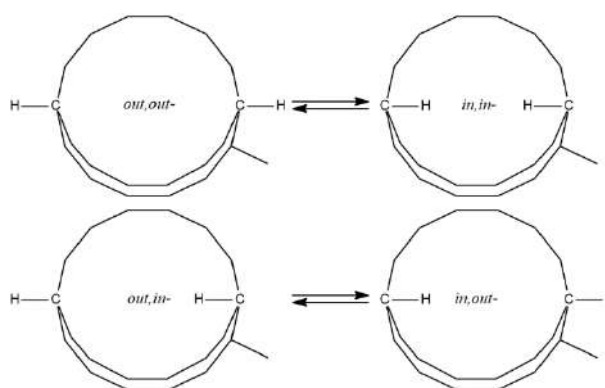


Рисунок 1 – Гомеоморфная изомеризация *out,out-* в *in,in-* форму и *out,in-* в *in,out-* форму

3. Установите, сколько изомерных продуктов образуется при последовательном протонировании макроциклического диаминa, представленного на рисунке 2.

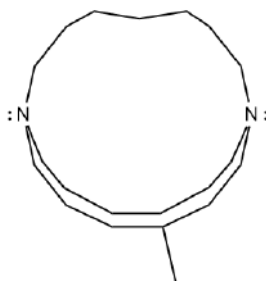
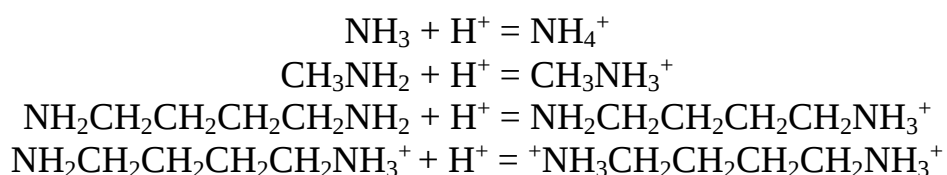


Рисунок 2 – Макроциклический диамин

Способность аминного азота к присоединению H^+ обусловлена наличием у него неподеленной электронной пары. К примеру, схема протонирования простейшего амина, метиламина, в сущности, ничем не отличается от протонирования аммиака, а протонирование диаминов происходит поэтапно:



Зачастую бывает так, что один изомер крайне затруднительно превратить в другой (представьте, к примеру, количество стадий синтеза для получения 1,2,3-триметилциклопропана из гексена-1). Тем не менее, существуют так называемые реакции изомеризации. Вам, вероятно, хорошо известна реакция изомеризации *n*-бутана в изобутан при нагревании в присутствии хлористого алюминия.

К еще одной реакции подобного типа (часто их называют перегруппировками) стоит отнести перегруппировку Коупа (рисунок 3), протекающую по схеме (для удобства атомы углерода пронумерованы):

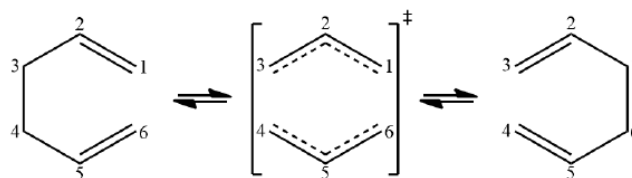


Рисунок 3 – Общая схема перегруппировки Коупа

Замена одного или нескольких атомов углерода в диене на азот приводит к соответствующим аза-диеновым системам, перегруппировка которых носит название аза-перегруппировки Коупа:

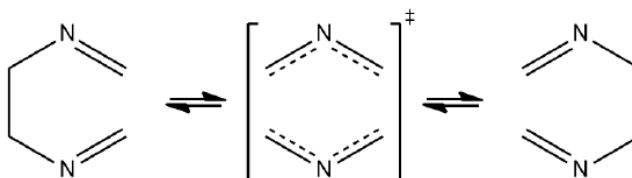
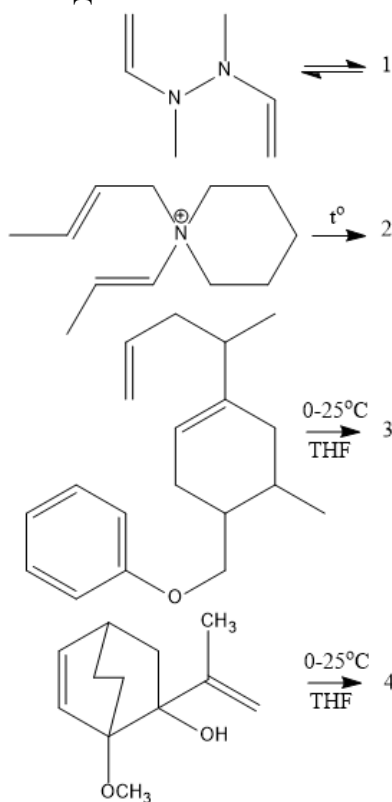
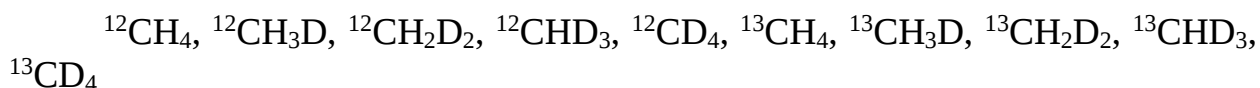


Рисунок 4 – Общая схема аза-перегруппировки Коупа

4. Пользуясь схемами на рисунках 3 и 4, предложите продукты перегруппировок следующих соединений:



Если соединения отличаются только своим изотопным составом (положение изотопной метки не важно), то они носят название *изотопологов*. К примеру, если рассматривать два изотопа водорода (^1H , D) и два изотопа углерода (^{12}C и ^{13}C), то можно записать десять различных изотопологов метана:



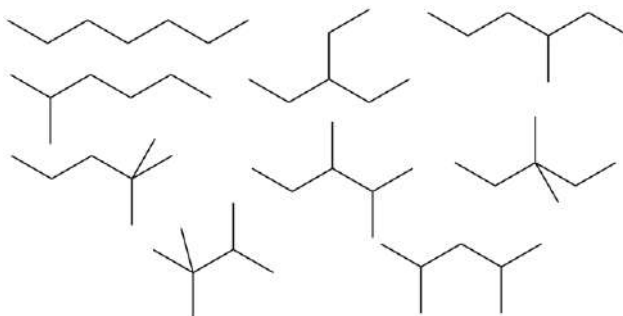
5. Сколько изотопологов может существовать у диметилового эфира (CH_3OCH_3), если при их составлении ограничиться следующими нуклидами: ^{12}C , ^{13}C , ^1H , D , ^{16}O ?

В случае же, когда молекулы отличаются друг от друга только лишь положением изотопной метки, они называются *изотопомерами* (к примеру, $\text{CH}_3\text{-OD}$ и $\text{CH}_2\text{D-OH}$).

6. Сколько изотопомеров существует для тридейтерированного диметилового эфира?

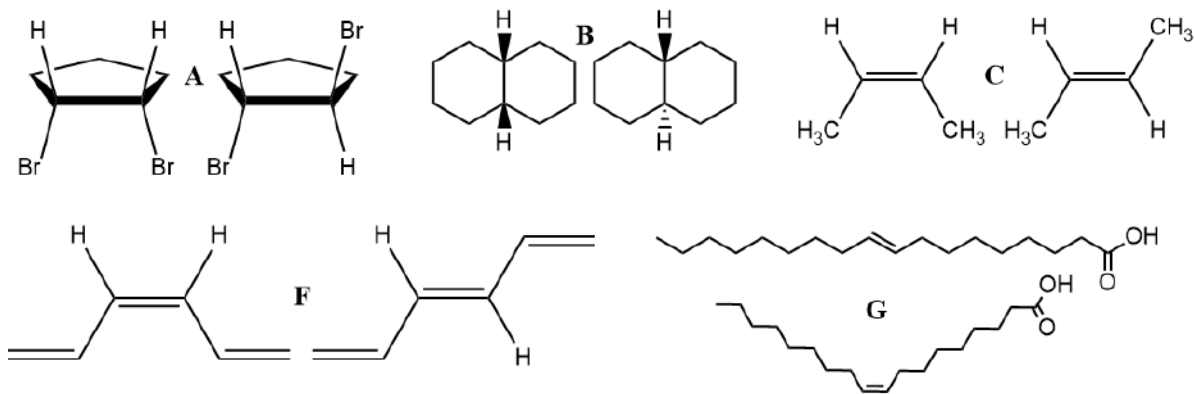
Ответ:

1) Для 2-метилгексана возможно существование 9 структурных изомеров:



(2,5 балла)

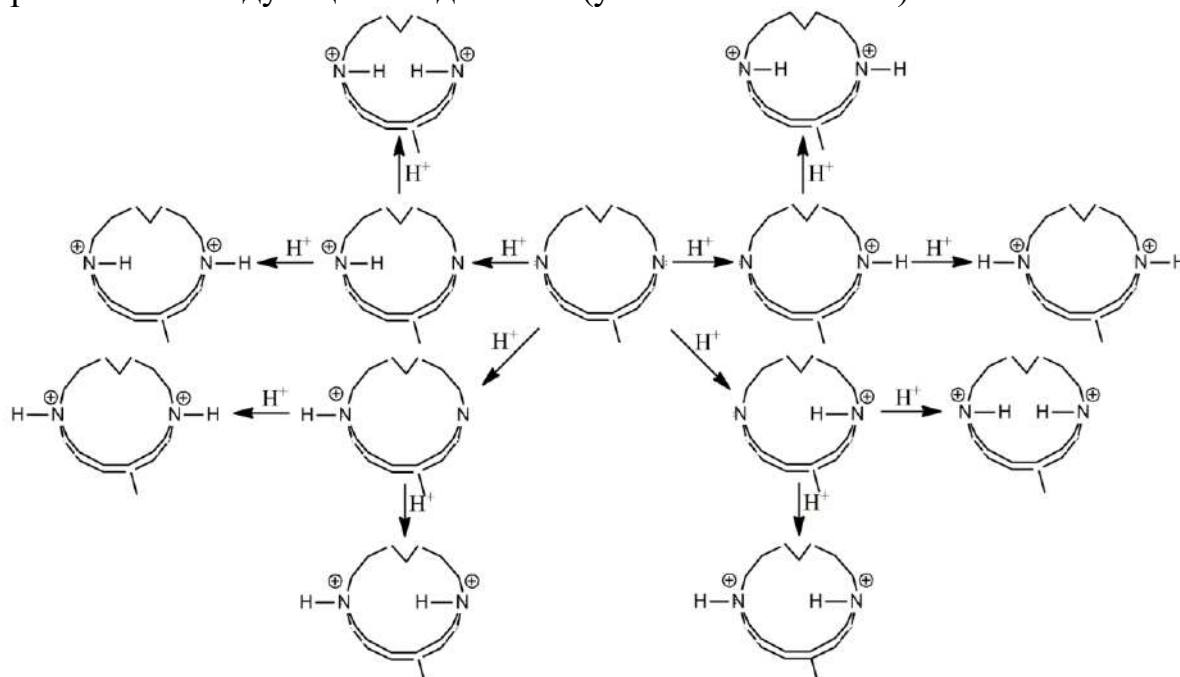
2) В цис- и транс-формах могут существовать соединения А, В, С, F, G:



В	Декалин
Е	Ацетилен
Г	Олеиновая кислота (цис-) Элаидиновая кислота (транс-)
Н	Стеариновая кислота

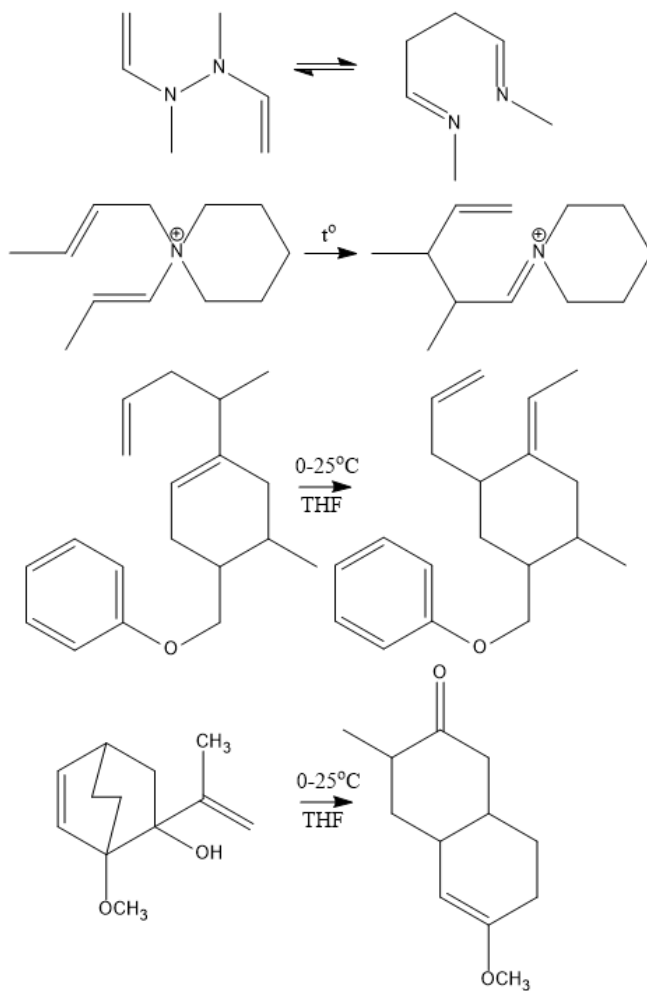
(5 баллов)

3) Протонирование макроциклического диамина приводит к образованию следующих соединений (уникальных – 8 шт).



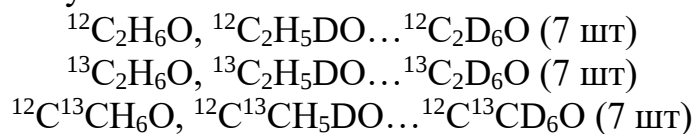
(8 баллов)

4) Продукты перегруппировок:



(5 баллов)

5) Поскольку при записи изотопологов важен лишь изотопный состав (положение изотопной метки не важно), то комбинируя все возможные варианты, может получиться 21 изотополог:



(2,5 балла)

6) Для тридейтерированного диметилового эфира существуют 2 различных изотомера: $\text{DH}_2\text{C-O-CD}_2\text{H}$, $\text{D}_3\text{C-O-CH}_3$.

(1 балл)

Критерии оценивания:

1. За установление количества структурных изомеров 2-метилгексана – **1 балл**.
2. За написание структурных формул трех любых изомеров по 0,5 балла – всего **1,5 балла**.
3. За установление соединений, способных существовать как в цис-, так и в транс-формах по 0,5 балла – всего **2,5 балла**.
4. За написание тривиальных названий по 0,5 балла – всего **2,5 балла**.
5. За написание протонированных форм диамина по 1 баллу – всего **8 баллов**.
6. За установление соединений 1-3 по 0,5 балла – всего **1,5 балла**.
7. За установление соединения 4 – **3,5 балла**.
8. За установление числа изотопологов – **2,5 балла**.
9. За установление числа изотопомеров – **1 балл**.

Итого: 24 балла

Задание 3. Киндер терприз. (20 баллов)

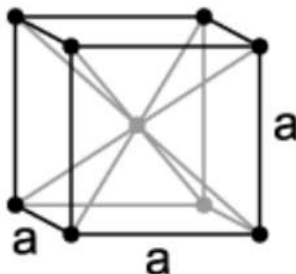
Тербий – это один из редкоземельных элементов. Металлический тербий существует в виде нескольких аллотропных модификаций, устойчивых при различных температурах. Соединения тербия широко применяются в металлургии, катализе и электронике.

При взаимодействии перхлората тербия (III) с сульфатом натрия в соотношениях 1:1 и 1:2 образуются соединения, содержащие комплексные ионы А и Б, соответственно. Если же исходные соединения взаимодействуют в соотношении 2:3, образуется простая соль В, которая применяется при производстве компонентов полупроводниковых приборов.

В некоторых комплексных соединениях тербий, как и многие другие лантаноиды, проявляет аномально высокие координационные числа. Известно, например, что в комплексе Г реализуется 8 связей между Tb^{3+} и четырьмя лигандами NO_3^- .

Моносульфид тербия способен образовывать изоморфные кристаллы, встраиваясь в кристаллическую решетку NaCl.

1. β -Модификация тербия имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Рассчитайте объем элементарной ячейки для этой модификации. Плотность решетки примите равной $8,27 \text{ г/см}^3$. Ответ выразите в м^3 .



Объемноцентрированная кубическая решетка

2. Установите формулы комплексных ионов А и Б и приведите сокращенные ионные уравнения реакций образования этих ионов.

3. Для каких целей соединение В добавляют в металлы при производстве полупроводников? Установите формулу В.

4. Установите химическую и структурную формулы соединения Г.

5. Что такое изоморфизм? Укажите требования к веществам, образующим изоморфные кристаллы.

6. Рассчитайте количество атомов тербия в полый монодисперсной наночастице оксида тербия(III) с внутренним диаметром 50 нм и толщиной $2 \cdot 10^4 \text{ пм}$ ($\rho(\text{Tb}_2\text{O}_3) = 8,64 \text{ г/см}^3$).

Справочные данные:

Таблица перевода единиц измерения:

1 пм	10^{-12} м
1 нм	10^{-9} м

В кристаллической решетке можно выделить наименьший параллелепипед, трансляцией (размножением) которого во всех трех измерениях получается кристалл. Такая структурная единица называется элементарной ячейкой. Длина, ширина и высота такой ячейки называются ее параметрами.

Ответ:

1) β -Модификация представлена объемноцентрированной кубической решеткой. Количество атомов в одной элементарной ячейке равняется 2. Атомная масса тербия равна 159 а.е.м.

Найдем объем элементарной ячейки:

$$a^3 = \frac{z \cdot Ar}{N_A \cdot \rho},$$

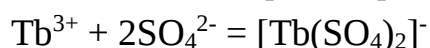
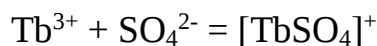
$$a^3 = \frac{2 \cdot 159}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,27 \cdot 10^6} = 6,39 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3,$$

$$V = a^3,$$

$$V = 6,39 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3.$$

(3 балла)

2) Комплексные ионы **А** и **Б** имеют брутто-формулы $[\text{TbSO}_4]^+$ и $[\text{Tb}(\text{SO}_4)_2]^-$ соответственно. Сокращенные ионные уравнения образования **А** и **Б**:

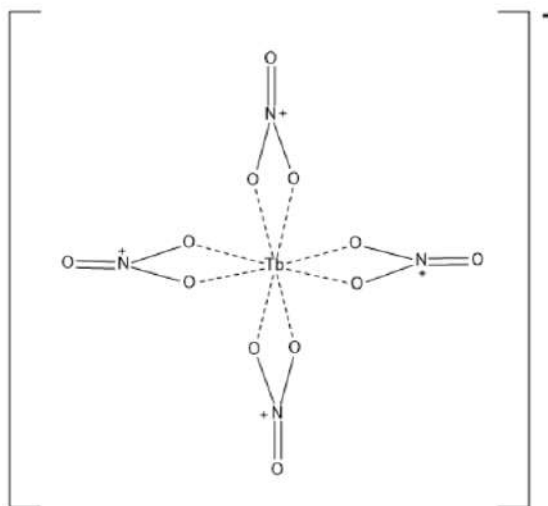


(4 балла)

3) Соединение **В** имеет формулу $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$ и используется для легирования материалов при производстве полупроводников

(2 балла)

4) Химическая формула нитратного комплекса $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_4]^-$. Структура комплексного соединения:



(2 балла)

5) Изоморфизм — свойство элементов замещать друг друга в структуре кристалла. Изоморфизм возможен при сходных зарядах, размерах и поляризуемости.

(3 балла)

6) Рассчитаем количество атомов церия, входящего в состав наночастицы:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{шара}} &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \\
 V_{\text{внешнего шара}} &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (45 \cdot 10^{-7})^3 = 3,81 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \\
 V_{\text{внутреннего шара}} &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-7})^3 = 6,54 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \\
 V_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= V_{\text{внешнего шара}} - V_{\text{внутреннего шара}} \\
 V_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= 3,81 \cdot 10^{-16} - 6,54 \cdot 10^{-17} = 3,16 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \\
 m_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= \rho \cdot V_{\text{Tb}_2\text{O}_3} \\
 m_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= 8,64 \cdot 3,16 \cdot 10^{-16} = 2,73 \cdot 10^{-15} \text{ г} \\
 n_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= \frac{m_{\text{(Tb}_2\text{O}_3)}}{M_{\text{(Tb}_2\text{O}_3)}} \\
 n_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= \frac{2,73 \cdot 10^{-15}}{366} = 7,45 \cdot 10^{-18} \text{ моль} \\
 n_{\text{Tb}_2\text{O}_3} &= 2n_{\text{Tb}} \\
 N_{\text{Tb}} &= n_{\text{Tb}} \cdot N_A \\
 N_{\text{Tb}} &= 2 \cdot 7,45 \cdot 10^{-18} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 8,97 \cdot 10^9
 \end{aligned}$$

(6 баллов)

Критерии оценивания:

1. За расчет объема элементарной ячейки – **3 балла**.
2. За установление формул комплексных ионов и написание уравнений по 1 баллу – всего **4 балла**.
3. За установление строения соединения **В** и ответ на вопрос по 1 баллу – всего **2 балла**.
4. За установление структурной и химической формул – **2 балла**.
5. За объяснение понятия изоморфизм и указание критериев изоморфизма по 1 баллу – всего **3 балла**.
6. За расчет количества атомов в наночастице – **6 баллов**.

Итого: 20 баллов

Задание 4. Посвящается Анри Луи Ле Шателье. (20 баллов)

Синтез аммиака из элементов – процесс Габера-Боша - по праву считают одной из важнейших промышленных химических реакций, когда-либо разработанных. Его реализация привела к значительному увеличению производства минеральных удобрений, что обеспечило резкий рост урожайности, а, значит, способствовало повышению количества населения и снижению голода. Однако этот процесс долгое время оставался нереализованным, поскольку не могли подобрать условия его осуществления. Ситуация улучшилась после работ Анри Луи Ле Шателье, посвященных исследованию равновесия обратимых реакций.



Анри Луи Ле Шателье
1850-1936

1. Напишите реакцию синтеза аммиака из элементов. В чем, по - Вашему, причина сложности её промышленной реализации?
2. Рассчитайте равновесный выход аммиака (φ) при различных температурах и давлениях, закончив таблицу:

N опыта	Температура, K	Давление, МПа	K_p (МПа ⁻²)	φ , %
1	873	10,00	$2,2 \cdot 10^{-6}$	
2	873	30,00	$3,6 \cdot 10^{-6}$	
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	

Учтите, что приведенные в таблице константы равновесия (K_p) выражены через парциальные давления реагентов.

3. Сравните результаты, полученные в опытах 1 – 2 и сделайте выводы о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака. Объясните причины такого влияния.

4. Сформулируйте принцип смещения равновесия обратимой реакции, предложенный Ле Шателье.

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия аммиака с серной кислотой, магнием (при нагревании), водным раствором нитрата меди (II), фосфином, супероксидом калия.

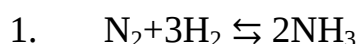
Для справки:

1. *Парциальное давление (лат. partialis «частичный») - давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре. Общее давление газовой смеси является суммой парциальных давлений её компонентов.*

Парциальное давление отдельных компонентов газов в идеальном газе рассчитывается по формуле: $p_i = x_i \cdot P$, где x_i - мольная доля компонента газовой смеси, P - общее давление газовой смеси.

2. Равновесный выход продукта – это отношение количества продукта реакции в момент равновесия к начальному количеству одного из реагентов (взятого не в избытке) с учетом стехиометрических коэффициентов.

Ответ:



Сложность промышленной реализации данной реакции состоит в том, молекула N_2 обладает малой реакционной способностью и имеет большую энергию связи (941,6 кДж/моль), для разрыва этой прочной связи необходимы специальные условия; данная реакция является обратимой, экзотермической, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ($\Delta H_{298} = -91,96$ кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической ($\Delta H_{725} = -112,86$ кДж/моль); реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением объема, максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс при высоком давлении и низких температурах. Синтез аммиака протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора.

2. При температуре T и давлении P определим парциальные давлений компонентов в равновесной смеси:

$$p_{NH_3} = \chi \cdot p; p_{N_2} = \frac{1}{4}p(1 - \chi); p_{H_2} = \frac{3}{4}p(1 - \chi);$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$\begin{aligned} \sqrt{K_p} &= \frac{\sqrt{p_{NH_3}^2}}{\sqrt{p_{N_2} p_{H_2}^3}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\left(\frac{3p(1-\chi)}{4}\right)^3}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\frac{27p^3(1-\chi)^3}{64}}} \\ &= \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \frac{\sqrt{27p^3(1-\chi)^3}}{8}} = \frac{\chi \cdot p}{0,1875 \sqrt{3p^4(1-\chi)^4}} \\ &= \frac{\chi \cdot p}{0,1875p^2(1-\chi)^2\sqrt{3}} = \frac{\chi \cdot p}{0,325p^2(1-\chi)^2} = \frac{\chi}{0,325p(1-\chi)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{K_p}} &= \frac{0,325p(1-\chi)^2}{\chi} \\ \frac{(1-\chi)^2}{\chi} &= \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} \end{aligned}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p}$$

$$a(873 \text{ K}; 10,00 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 674,19 \frac{1}{0,325 \cdot 10} = 207,44$$

$$a(873 \text{ K}; 30,00 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 527,04 \frac{1}{0,325 \cdot 30} = 54,05$$

$$a(573 \text{ K}; 30,30 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325p} = 11,62 \frac{1}{0,325 \cdot 30,3} = 1,18$$

$$\frac{(1 - \chi)^2}{\chi} = a$$

$$(1 - \chi)^2 = a\chi$$

$$1 - 2\chi + \chi^2 - a\chi = 0$$

$$1 - \chi(2 + a) + \chi^2 = 0$$

При 873 К; 10 МПа:

$$\chi(873 \text{ K}, 10 \text{ МПа}) = \frac{2+207,44 \pm \sqrt{(2+207,44)^2 - 4}}{2} = \frac{209,44 \pm \sqrt{43861,1136}}{2} = \frac{209,44 \pm 209,43}{2} = 209,44; 0,005$$

$\chi_1 = 209,44$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,005$

При 873 К; 30 МПа:

$$\chi(873 \text{ K}, 30 \text{ МПа}) = \frac{2+54,05 \pm \sqrt{(2+54,05)^2 - 4}}{2} = \frac{56,05 \pm \sqrt{3127,60}}{2} = \frac{56,05 \pm 56,01}{2} = 56,030; 0,020$$

$\chi_1 = 56,030$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,020$

При 573 К; 30,3 МПа:

$$\chi(573 \text{ K}, 30,3 \text{ МПа}) = \frac{2+1,18 \pm \sqrt{(2+1,18)^2 - 4}}{2} = \frac{3,18 \pm \sqrt{6,1124}}{2} = \frac{3,18 \pm 2,472}{2} = 2,826; 0,354$$

$\chi_1 = 2,826$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,354$

Равновесный выход аммиака:

При 873 К; 10 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,005$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,005) = \frac{0,995}{4} = 0,2487 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,005) = \frac{3 \cdot 0,995}{4} = 0,7463 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,005}{2} = 0,0025 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,0025 \text{ моль} + 0,2487 \text{ моль} = 0,2512 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,005}{2 \cdot 0,2512} = \frac{0,005}{0,5024} \times 100\% = 0,99 \%$$

При 873 К; 30 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,020$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,020) = \frac{0,98}{4} = 0,245 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,020) = \frac{3 \cdot 0,98}{4} = 0,735 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,02}{2} = 0,01 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,01 \text{ моль} + 0,245 \text{ моль} = 0,255 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,020}{2 \cdot 0,255} = \frac{0,020}{0,51} \times 100\% = 3,92 \%$$

При 573 К 30,3 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,354$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4} (1 - 0,354) = \frac{0,646}{4} = 0,162 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4} (1 - 0,354) = \frac{3 \cdot 0,646}{4} = 0,485 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,354}{2} = 0,177 \text{ моль}$$

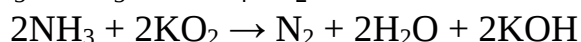
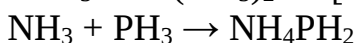
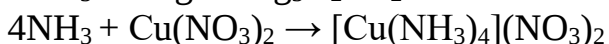
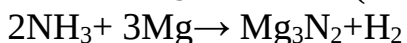
$$n(\text{N}_2) \text{ начальное.} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,177 \text{ моль} + 0,162 \text{ моль} = 0,339 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,354}{2 \cdot 0,339} = \frac{0,354}{0,678} \times 100\% = 52,21 \%$$

3. При увеличении давления равновесный выход увеличивается, что связано с уменьшением объема системы. При повышении температуры выход снижается, поскольку реакция $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ - экзотермическая, и равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты. Процесс синтеза аммиака требует высоких давлений и температур, а также использования катализатора, но выход продукта довольно низкий, поэтому в промышленности используют рецикл непрореагировавшей азото-водородной смеси.

N опыта	Температу ра, К	Давлени е, МПа	Кр (МПа ⁻²)	φ, %
1	873	10,00	$2,2 \cdot 10^{-6}$	2,95
2	873	30,00	$3,6 \cdot 10^{-6}$	3,92
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	52,0 7

4. Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.



Критерии оценивания:

За написание уравнения реакции синтеза аммиака из элементов – 1 балл

За аргументированный вывод о сложности промышленной реализации синтеза аммиака из элементов – 2 балла

За вычисление равновесного выхода аммиака в опытах 1-3 – по 3 балла – 9 баллов

За аргументированный вывод о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака – 2 балла

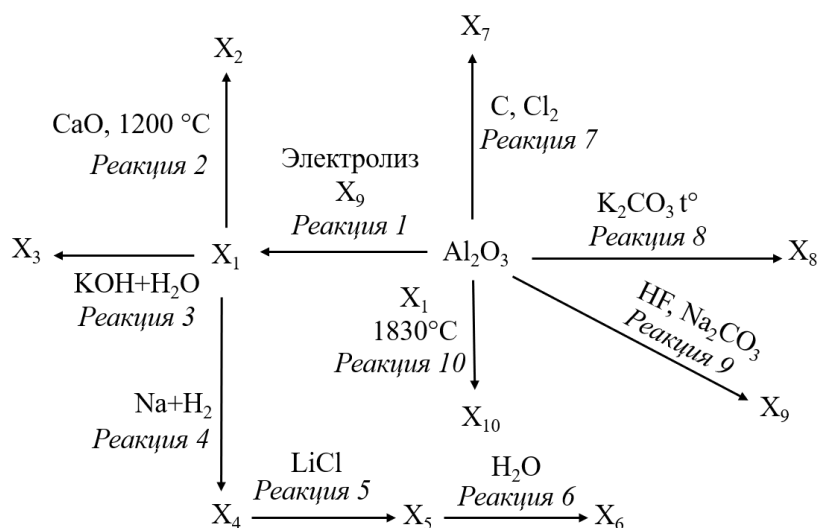
За верное написание уравнений реакций аммиака с серной кислотой, магнием (при нагревании), водным раствором нитрата меди (II), фосфином, супероксидом калия – по 1 баллу – 5 баллов

За формулировку принципа Ле Шателье – 1 балл.

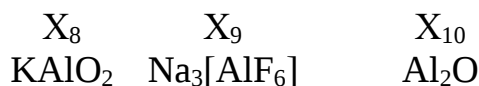
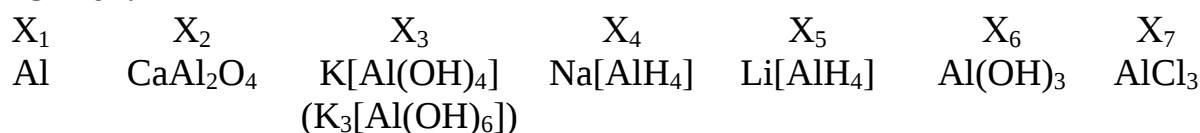
Итого 20 баллов

Задание 5. Забывчивая аспирантка. (20 баллов)

Аспирантка Люся забыла подготовиться к заседанию кафедры, на котором должна была сделать доклад о химических свойствах алюминия. Ее «подруга» Клавдия напомнила Люсе об этом, но сделала это в самый последний момент. Люся успела только схематично изобразить превращения алюминия, но не составила уравнения химических реакций. В спешке Люся умудрилась забыть, что скрывается под литерами «X». Точно помнила только, что везде зашифрованы соединения алюминия, X_2 – смешанный оксид, X_7 – средняя соль, $\text{X}_3, \text{X}_4, \text{X}_5, \text{X}_9$ – комплексные соединения, а в реакции 10 образуется оксид с необычной степенью окисления для входящего в его состав металла. Помогите Люсе написать уравнения химических реакций, соответствующие следующей последовательности превращений, и укажите вещества X_1 - X_{10}



Ответ:



1. $2\text{Al}_2\text{O}_3$ (электролиз) $\rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2$
2. $2\text{Al} + 4\text{CaO} \rightarrow 3\text{Ca} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
3. $\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$ ($2\text{Al} + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2$)
4. $\text{Na} + \text{Al} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{AlH}_4]$
5. $\text{Na}[\text{AlH}_4] + \text{LiCl} \rightarrow \text{Li}[\text{AlH}_4] + \text{NaCl}$
6. $\text{Li}[\text{AlH}_4] + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2$
7. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$
8. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KAlO}_2 + \text{CO}_2$
9. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{HF} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
10. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

За установление веществ X_1 - X_{10} – по 1 баллу – 10 баллов

За верное написание уравнений реакций 1-10 – по 1 баллу – 10 баллов

Итого: 20 баллов

1

Н 1
1,008 +1
Водород
Hydrogen

2

Li 3 **Be** 4
6,94 +1 9,0122 +2
Литий Бериллий
Lithium Beryllium

3

Na 11 **Mg** 12
22,9898 +1 24,305 +2
Натрий Магний
Sodium Magnesium

4

K 19 **Ca** 20 **Sc** 21 **Ti** 22 **V** 23 **Cr** 24 **Mn** 25 **Fe** 26 **Co** 27 **Ni** 28 **Cu** 29 **Zn** 30
39,0983 +1 40,078 +2 44,9559 +3 47,887 +4 50,9415 +5 51,9961 +3 54,938 +2 55,845 +3 58,9332 +2 58,6934 +2 63,546 +2 65,38 +2
Калий Кальций Скандий Титан Ванадий Хром Марганец Железо Кобальт Никель Медь Цинк
Potassium Calcium Scandium Titanium Vanadium Chromium Manganese Iron Cobalt Nickel Copper Zinc

5

Rb 37 **Sr** 38 **Y** 39 **Zr** 40 **Nb** 41 **Mo** 42 **Tc** 43 **Ru** 44 **Rh** 45 **Pd** 46 **Ag** 47 **Cd** 48 **In** 49 **Sn** 50 **Sb** 51 **Te** 52 **I** 53 **Xe** 54
85,4678 +1 87,62 +2 88,9058 +3 91,224 +4 92,9064 +5 95,95 +4 96,9064 +7 101,07 +4 102,9055 +3 105,42 +2 107,8662 +1 112,414 +2 114,818 +3 118,71 +4 121,76 +3 127,5 +4 126,9045 +1 131,293 +6
Рубидий Стронций Иттрий Цирконий Ниобий Молибден Технеций Рутений Родий Палладий Серебро Кадмий Индий олово Сурьма Селен Теллур Иод Ксенон
Rubidium Strontium Yttrium Zirconium Niobium Molybdenum Technetium Ruthenium Rhodium Palladium Silver Cadmium Indium Tin Antimony Selenium Tellurium Iodine Xenon

6

Cs 55 **Ba** 56 **La** 57 **Hf** 72 **Ta** 73 **W** 74 **Re** 75 **Os** 76 **Ir** 77 **Pt** 78 **Au** 79 **Hg** 80 **Tl** 81 **Pb** 82 **Bi** 83 **Po** 84 **At** 85 **Rn** 86
132,9055 +1 137,327 +2 138,9055 +3 178,486 +4 180,9479 +5 183,84 +6 186,207 +7 190,23 +8 192,217 +3 195,084 +4 196,9666 +3 200,592 +2 204,383 +1 207,2 +2 208,5804 +3 209,9824 +4 [210] -1 [222] +2
Цезий Барий Лантан Гафний Тантал Вольфрам Рений Осмий Иридий Платина Золото Ртуть Меркурий Таллий Свинец Висмут Полоний Астат Радон
Caesium Barium Lanthanum Hafnium Tantalum Tungsten Rhenium Osmium Iridium Platinum Gold Mercury Thallium Lead Bismuth Polonium Astatine Radon

7

Fr 87 **Ra** 88 **Ac** 89 **Rf** 104 **Db** 105 **Sg** 106 **Bh** 107 **Hs** 108 **Mt** 109 **Ds** 110 **Rg** 111 **Cn** 112 **Nh** 113 **Fl** 114 **Mc** 115 **Lv** 116 **Ts** 117 **Og** 118
[223] +1 226,0254 +2 227,0278 +3 [267] (+4) [268] (+5) [269] (+6) [270] (+7) [269] (+8) [278] ? [281] ? [282] ? [285] (+2) [286] ? [290] ? [290] ? [293] ? [294] ? [294] ?
Франций Радий Активный Резерфордий Дубний Сиборгий Борий Хассий Мейтнерий Дармштадтий Рентгений Коперниций Нихоний Флеровий Московий Ливерморий Теннесси Оганесон
Francium Radium Actinium Rutherfordium Dubnium Seaborgium Bohrium Hassium Meitnerium Darmstadtium Roentgenium Copernicium Nihonium Flerovium Moscovium Livermorium Tennessine Oganesson

18

He 2
4,0026 0
Гелий
Helium

13 **14** **15** **16** **17**

B 5 **C** 6 **N** 7 **O** 8 **F** 9 **Ne** 10
10,81 +3 12,011 +4 14,007 -3 -2 18,998 -1 20,1798 0
Бор Углерод Азот Кислород Фтор Неон
Boron Carbon Nitrogen Oxygen Fluorine Neon

Al 13 **Si** 14 **P** 15 **S** 16 **Cl** 17 **Ar** 18
26,9815 +3 28,085 +4 30,9738 +5 32,06 +6 35,45 -1 39,95 0
Алюминий Кремний Фосфор Сера Хлор Аргон
Aluminium Silicon Phosphorus Sulfur Chlorine Argon

символ

стандартная атомная масса

название на русском

на английском

полуметалл

атомный номер

устойчивая степень окисления

относительный размер атома

радиоактивный

Р **о** **84**
208,9824 +4
Полоний
Polonium

s-элементы

p-элементы

d-элементы

f-элементы

Ce 58 140,116 +3 +4 Церий Cerium	Pr 59 140,9077 +3 Прозеродий Praseodymium	Nd 60 144,242 +3 Неодим Neodymium	Pm 61 [145] +3 Прометий Promethium	Sm 62 150,36 +3 Самарий Samarium	Eu 63 151,964 +3 Европий Europium	Gd 64 157,25 +3 Гадолиний Gadolinium	Tb 65 158,9254 +3 Тербий Terbium	Dy 66 162,5 +3 Диспрозий Dysprosium	Ho 67 164,9303 +3 Гольмий Holmium	Er 68 167,259 +3 Эрбий Erbium	Tm 69 168,9342 +3 Тулий Thulium	Yb 70 173,045 +3 Иттербий Ytterbium	Lu 71 174,9668 +3 Лютеций Lutetium
Th 90 232,0377 +4 Торий Thorium	Pa 91 231,0369 +5 Протактиний Protactinium	U 92 238,0289 +6 Уран Uranium	Np 93 237,0482 +5 Нептуний Neptunium	Pu 94 [244] +3 +4 Плутоний Plutonium	Am 95 [243] +3 Америций Americium	Cm 96 [247] +3 Кюрий Curium	Bk 97 [247] +3 Берклий Berkelium	Cf 98 [251] +3 Калифорний Californium	Es 99 [252] +3 Эйнштейний Einsteinium	Fm 100 [257] +3 Фермий Fermium	Md 101 [258] +3 Менделеев Mendelevium	No 102 [259] +2 Нобелий Nobelium	Lr 103 [260] +3 Лоуренсий Lawrencium

Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой IUPAC (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены Комиссией IUPAC по изотопному содержанию и атомным массам (CIAAW), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Кембриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПСХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Зверев (<http://vk.com/ansvart>).

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	—	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	—	—	—	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	—	H	?	?	M	H	H	H	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	P	P	P	?	—	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	—	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	—	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	?	?	H	?	?
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	?	H	?	?	?	P	?	?	H	H	M	?	P
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	H	?	?	?	H	H	H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	?	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P

«P» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O);

«M» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O)

«H» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды);

«—» – в водной среде разлагается

«?» – нет достоверных сведений о существовании соединений

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

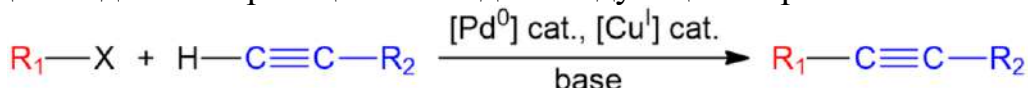
Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au

активность металлов уменьшается

Химия 10 класс. Вариант 3

Задание 1. “E pluribus unum”. (16 баллов)

Реакция Соногаширы – это реакция кросс-сочетания арил- и винилгалогенидов (как правило, иодидов, бромидов или хлоридов, но не фторидов) с терминальными алкинами (алкинами с концевой тройной связью), катализируемая соединениями Pd^0 и Cu^I в присутствии оснований. В общем виде схема реакции выглядит следующим образом:



R_1 – арил или винил.

R_2 – арил, винил, алкил, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и др.

X – I, Br, Cl, OTf (трифлат – $\text{CF}_3\text{—SO}_3^-$).

$[\text{Pd}^0] \text{ cat.}$ – катализатор на основе комплексов Pd^0 (как правило, с фосфиновыми лигандами; часто образуется *in situ* из солей Pd^{2+}).

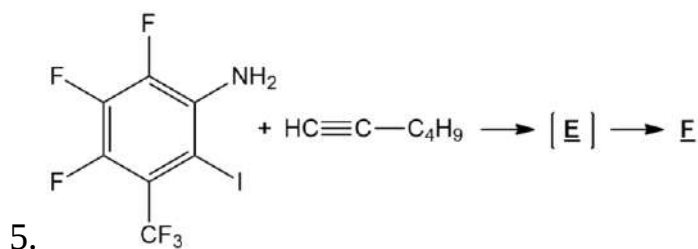
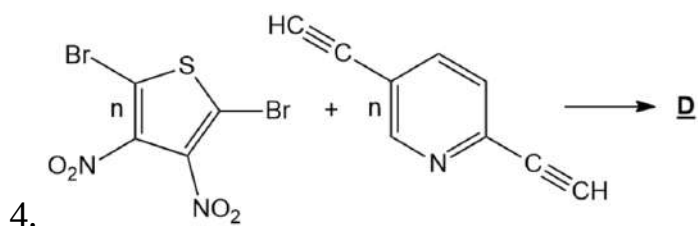
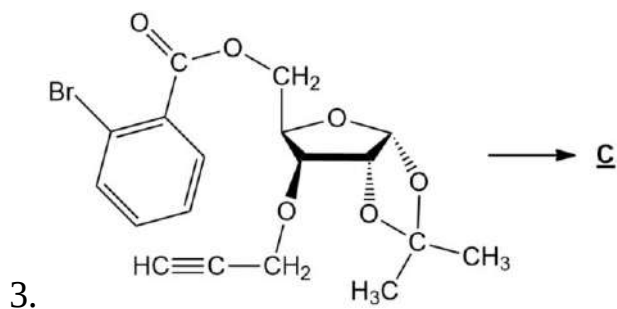
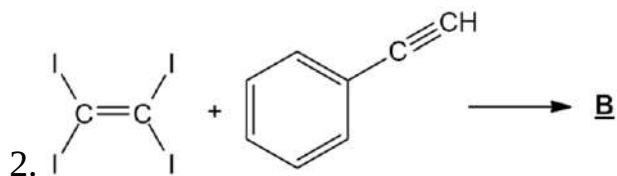
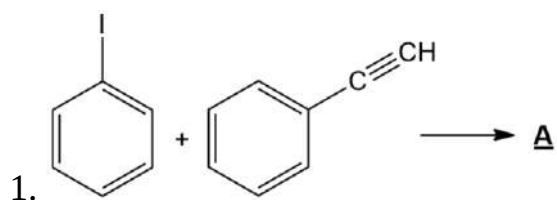
$[\text{Cu}^I] \text{ cat.}$ – сокатализатор на основе Cu^I : как правило, CuI .

base – основание: вторичные или третичные амины, карбонаты K или Cs и др.

Руководствуясь указанной выше схемой, установите строение соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Известно, что при получении соединения **B** фенилацетилен берут в избытке; получение соединения **C** проводят в разбавленных растворах; соединение **D** является полимером; соединение **E** содержит ароматическую систему из 6 π -электронов, в то время как **F** – из 10; превращение **E** $\rightarrow$ **F** не является реакцией кросс-сочетания, но катализируется основаниями, поскольку они увеличивают нуклеофильные свойства NH_2 -группы.

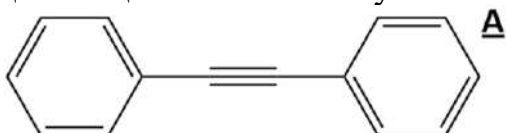
Примечание: при изображении структурных формул органических соединений связи, нарисованные жирными линиями, расширяющимися к одному из концов, “смотрят” на наблюдателя из плоскости рисунка, в то время как связи, обозначенные расширяющимися штрихами, “смотрят” от наблюдателя. Это необходимо для изображения конфигурации асимметрических атомов углерода в хиральных молекулах или для наглядного изображения объёмных многоатомных структур.

Для изображения монозамещённого бензольного кольца в ходе решения задачи допускается использовать сокращение Ph.



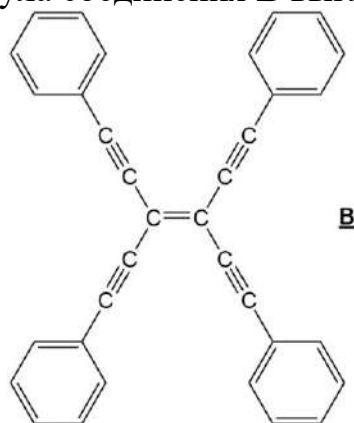
Ответ:

1) Взаимодействие фенилацетилена с иодбензолом – это классический пример реакции Соногаширы. Образуется дифенилацетилен **A**, при этом формально в ходе реакции отщепляется молекула HI:



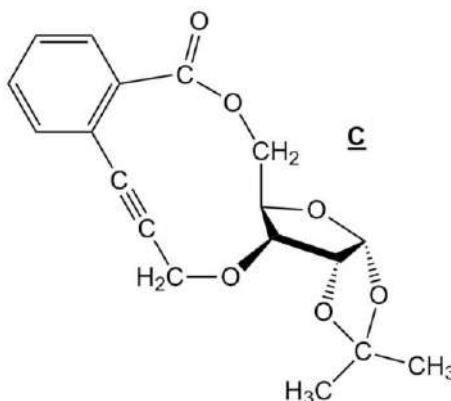
(1 балл)

2) При взаимодействии тетраидэтилена с терминальными ацетиленами все четыре атома иода могут “замещаться” на алкины. Таким образом, структурная формула соединения **B** выглядит следующим образом:



(1 балл)

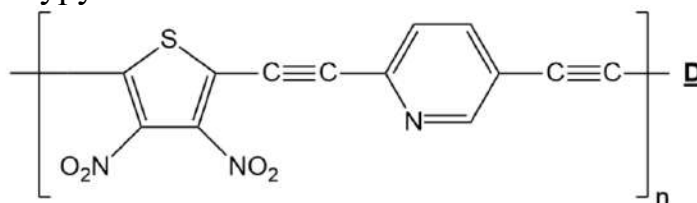
3) Реакция образования соединения **C** – чудесный пример использования реакции Соногашеры для синтеза макроциклов. Поскольку и терминальная тройная связь, и арилгалогенид являются частью одной молекулы, а реакцию проводят в разбавленном растворе, процесс протекает внутримолекулярно и приводит к циклизации. При проведении реакции в концентрированном растворе возрастает вероятность межмолекулярного сочетания.



Источник: <https://doi.org/10.1039/c3ra43827a>

(3 балла)

4) При взаимодействии диенов с органическими дигалогенидами может происходить полимеризация. Таким образом, соединение **D** имеет следующую структуру:

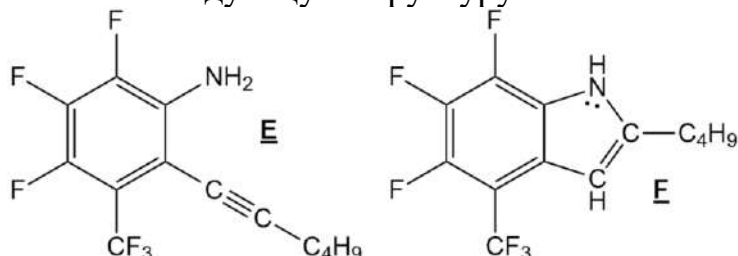


В качестве ответа принимается любой из возможных корректных изомеров соединения **D**.

Источник: <https://doi.org/10.1021/ma00100a055>

(4 балла)

5) В данном случае реакция кросс-сочетания идёт по атому углерода, содержащему в качестве заместителя иод, поскольку арилфториды, как правило, малоактивны в реакции Соногаширы. Образующийся продукт **Е** далее подвергается внутримолекулярной циклизации путём нуклеофильного присоединения NH_2 -группы, находящейся в орто-положении, к тройной связи. Получившееся соединение **Г** является производным индола и содержит ароматическую систему из 10 электронов. Таким образом, соединения **Е** и **Г** имеют следующую структуру:



Источник: Политанская Л.В. Разработка универсальных подходов к синтезу полифторированных азот-, кислород- и серосодержащих бензоаннелированных гетероциклов: Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук: 1.4.3 “Органическая химия” / Л.В. Политанская. – Новосибирск, 2022. – 47 с.

(7 баллов)

Критерии оценивания:

1. За установление структурных формул соединений **А**, **В** по 1 баллу – всего **2 балла**.
2. За установление структурных формул соединений **С**, **Е** по 3 балла – всего **6 баллов**.
3. За установление структурных формул соединений **Д**, **Г** по 4 балла – всего **8 баллов**.

Итого: 16 баллов

Задание 2. Изобилие изомеров (isos – равный (греч.), meros – часть (греч.)) (24 балла)

Всем изучавшим химию известно такое явление как изомерия, придающее различные свойства одинаковым по составу молекулам. Все также знают, что открыто несколько видов изомерии, а число изомеров бывает очень большим. Так, для одного из самых токсичных и самых сложных по структуре веществ, обнаруженных в живой природе, палитоксина теоретически возможны 10^{21} изомеров.

1. Сколько всего существует структурных изомеров 2,4 - диметилпентана? Запишите структурные формулы трех любых из них.
2. Установите, какие из перечисленных соединений способны существовать как в цис-, так и в транс-формах. Для соединений **В**, **Е**, **Г**, **Н**

напишите их тривиальные названия (имейте в виду, что тривиальные названия некоторых соединений могут отличаться для цис- и транс-форм).

A) $C_6H_{10}Cl_2$ (шестичленное циклическое соединение, в котором заместители находятся у соседних атомов углерода);

B) $C_{10}H_{18}$ (насыщенный бициклический углеводород, каждое из колец которого имеет по шесть атомов углерода);

C) C_2H_3Br ;

D) $CHBr=CHBr$;

E) C_2H_2 ;

F) C_6H_8 (сопряженный триен);

G) $C_{17}H_{33}COOH$ (9-октадеценовая кислота);

H) $C_{17}H_{35}COOH$ (октадекановая кислота).

Для мостиковых бициклических соединений известен еще один вид изомерии, который получил название *in/out* изомерии или гомеоморфной изомерии. *In/out* изомеры имеют разную ориентацию заместителей в голове моста. Так, для *in,in*-изомера заместители направлены внутрь циклической системы, а в случае *out,out*-изомера – наружу (рисунок 1):

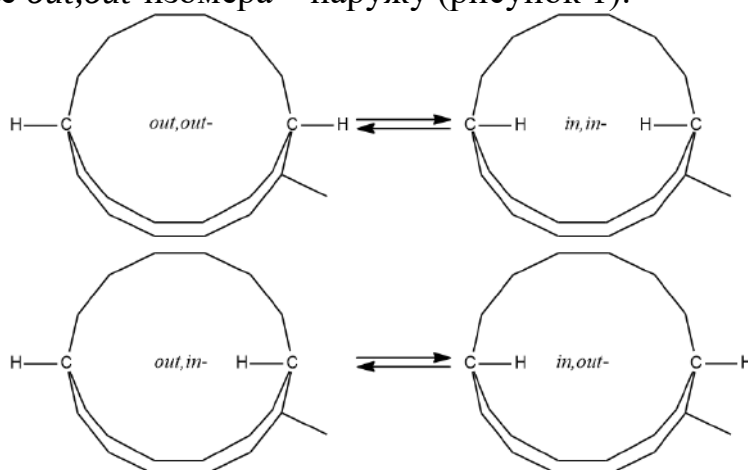


Рисунок 1 – Гомеоморфная изомеризация *out,out*- в *in,in*-форму и *out,in*- в *in,out*-форму

3. Установите, сколько изомерных продуктов образуется при последовательном протонировании макроциклического диамина, представленного на рисунке 2.

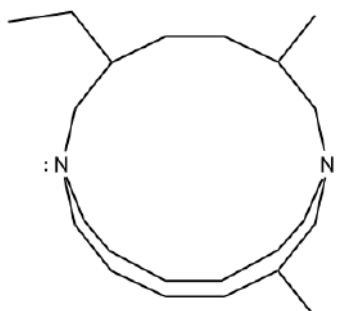
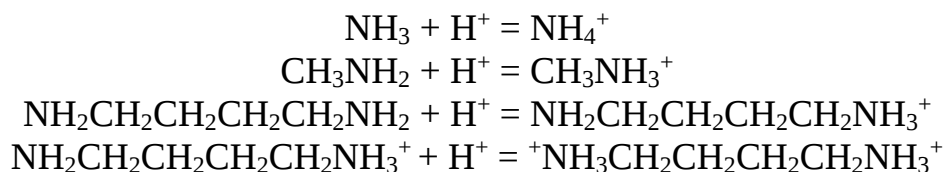


Рисунок 2 – Макроциклический диамин

Способность аминного азота к присоединению H^+ обусловлена наличием у него неподеленной электронной пары. К примеру, схема

протонирования простейшего амина, метиламина, в сущности, ничем не отличается от протонирования аммиака, а протонирование диаминов происходит поэтапно:



Зачастую бывает так, что один изомер крайне затруднительно превратить в другой (представьте, к примеру, количество стадий синтеза для получения 1,2,3-триметилциклопропана из гексена-1). Тем не менее, существуют так называемые реакции изомеризации. Вам, вероятно, хорошо известна реакция изомеризации н-бутана в изобутан при нагревании в присутствии хлористого алюминия.

К еще одной реакции подобного типа (часто их называют перегруппировками) стоит отнести перегруппировку Коупа (рисунок 3), протекающую по схеме (для удобства атомы углерода пронумерованы):

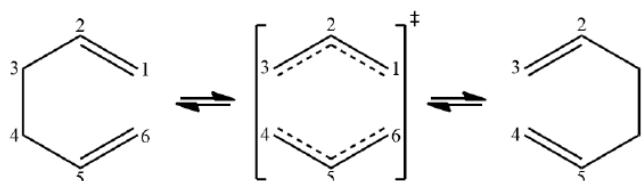


Рисунок 3 – Общая схема перегруппировки Коупа

Замена одного или нескольких атомов углерода в диене на азот приводит к соответствующим аза-диеновым системам, перегруппировка которых носит название аза-перегруппировки Коупа:

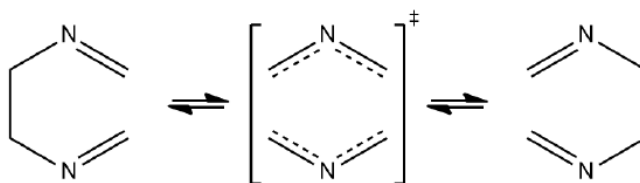
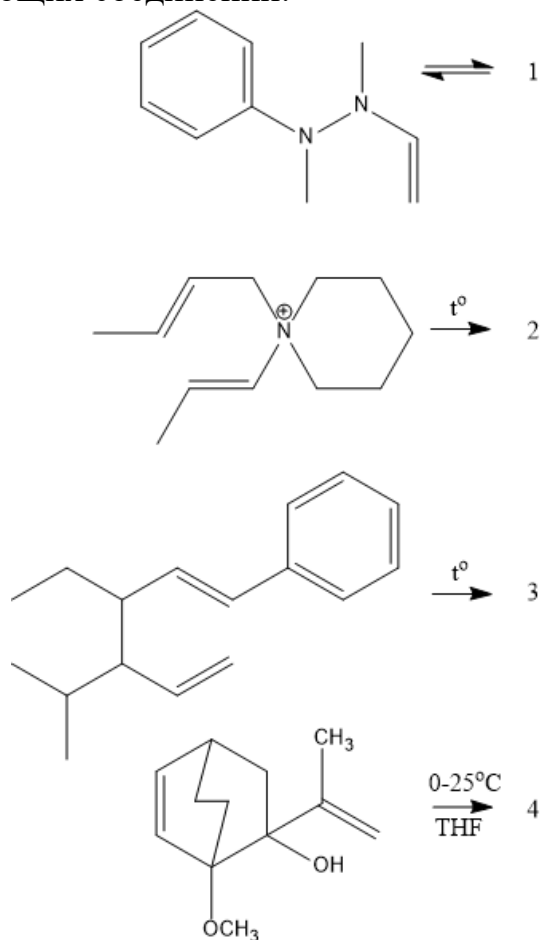
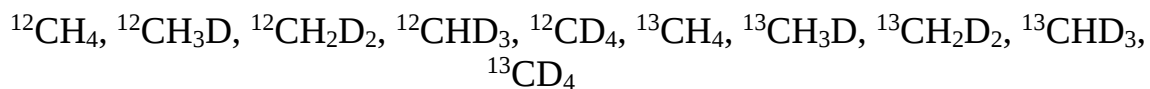


Рисунок 4 – Общая схема аза-перегруппировки Коупа

4. Пользуясь схемами на рисунках 3 и 4, предложите продукты перегруппировок следующих соединений:



Если соединения отличаются только своим изотопным составом (положение изотопной метки не важно), то они носят название *изотопологов*. К примеру, если рассматривать два изотопа водорода (^1H , D) и два изотопа углерода (^{12}C и ^{13}C), то можно записать десять различных изотопологов метана:



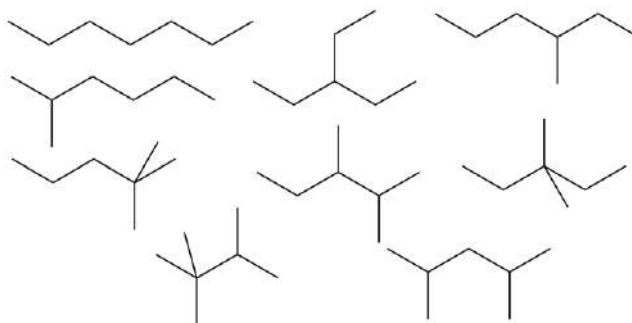
5. Сколько изотопологов может существовать у этанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), если при их составлении ограничиться следующими нуклидами: ^1H , D, ^{12}C , ^{13}C , ^{16}O ?

В случае же, когда молекулы отличаются друг от друга только лишь положением изотопной метки, они называются *изотопомерами* (к примеру, $\text{CH}_3\text{-OD}$ и $\text{CH}_2\text{D-OH}$).

6. Сколько изотопомеров существует для тридейтерированного этанола?

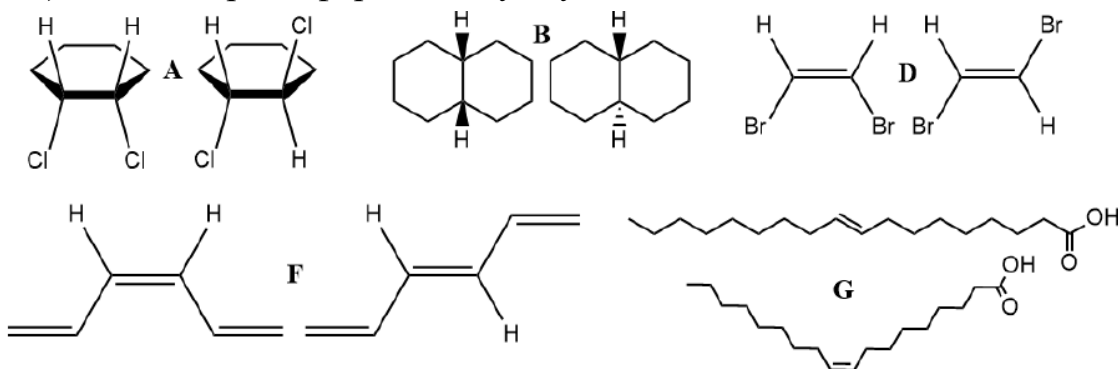
Ответ:

1) Для 2,4-диметилпентана возможно существование 9 структурных изомеров:



(2,5 балла)

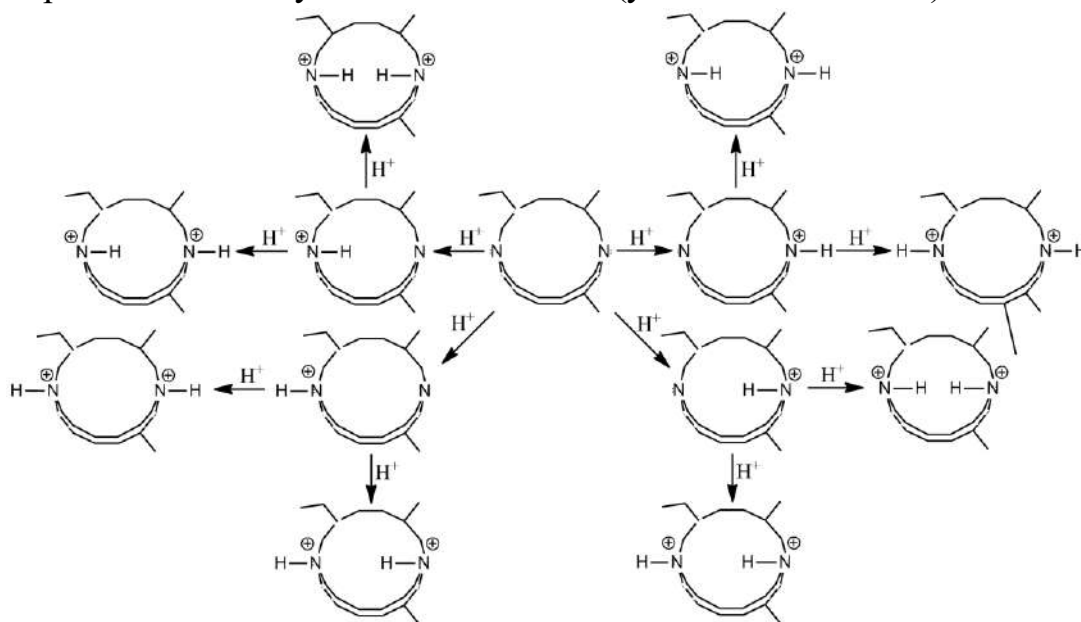
2) В цис- и транс-формах могут существовать соединения А, В, D, F, G:



В	Декалин
Е	Ацетилен
Г	Олеиновая кислота (цис-) Элаидиновая кислота (транс-)
Н	Стеариновая кислота

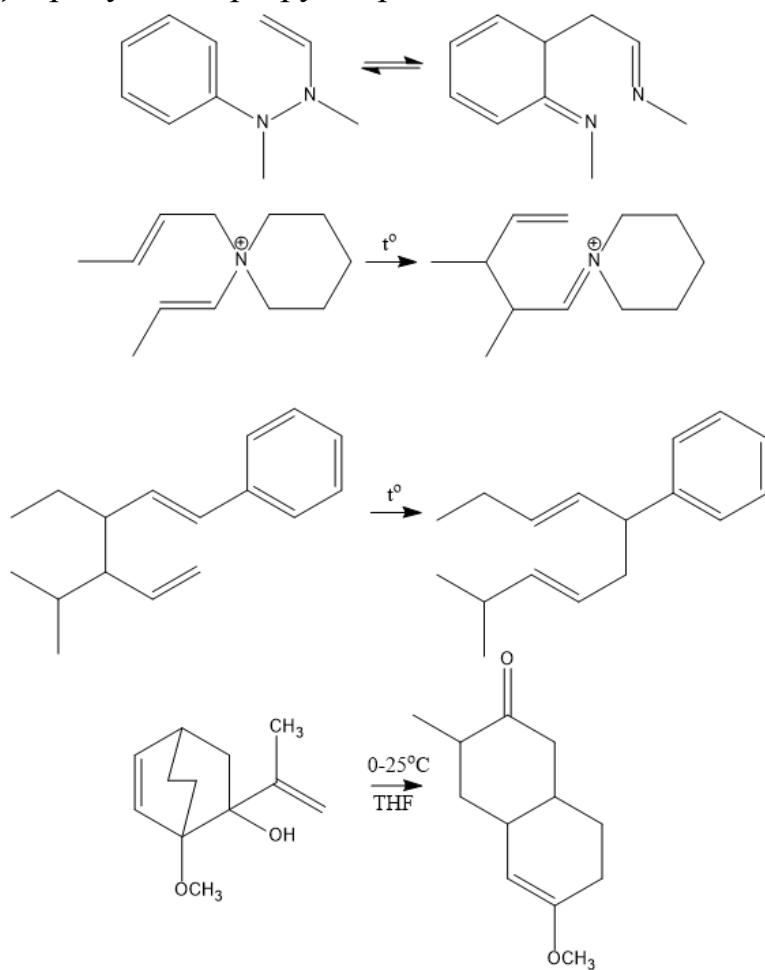
(5 баллов)

3) Протонирование макроциклического диамина приводит к образованию следующих соединений (уникальных – 8 шт).



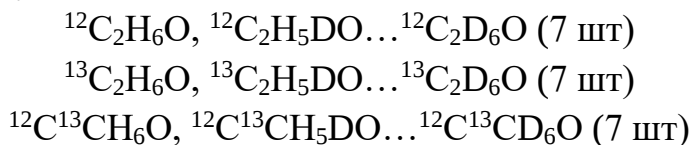
(8 баллов)

4) Продукты перегруппировок:



(5 баллов)

5) Поскольку при записи изотопологов важен лишь изотопный состав (положение изотопной метки не важно), то комбинируя все возможные варианты, может получиться 21 изотополог:



(2,5 балла)

6) Для тридейтерированного этанола существуют 6 различных изотопомеров: $\text{H}_3\text{C}-\text{CD}_2-\text{OD}$, $\text{D}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{DH}_2\text{C}-\text{CD}_2-\text{OH}$, $\text{D}_2\text{HC}-\text{CHD}-\text{OH}$, $\text{D}_2\text{HC}-\text{CH}_2-\text{OD}$, $\text{DH}_2\text{C}-\text{CHD}-\text{OD}$.

(1 балл)

Критерии оценивания:

1. За установление количества структурных изомеров 2,4-диметилпентана – **1 балл**.
2. За написание структурных формул трех любых изомеров по 0,5 балла – всего **1,5 балла**.
3. За установление соединений, способных существовать как в цис-, так и в транс-формах по 0,5 балла – всего **2,5 балла**.
4. За написание тривиальных названий по 0,5 балла – всего **2,5 балла**.
5. За написание протонированных форм диамина по 1 баллу – всего **8 баллов**.
6. За установление соединений 1-3 по 0,5 балла – всего **1,5 балла**.
7. За установление соединения 4 – **3,5 балла**.
8. За установление числа изотопологов – **2,5 балла**.
9. За установление числа изотопомеров – **1 балл**.

Итого: 24 балла

Задание 3. Киндер церприз. (20 баллов)

Церий – самый распространенный редкоземельный металл. Металлический церий существует в виде нескольких аллотропных модификаций, устойчивых при различных температурах.

Соединения церия широко применяются в металлургии, органическом синтезе и катализе.

При взаимодействии перхлората церия(IV) с сульфатом калия в соотношениях 1:1 и 1:3 образуются соединения, содержащие комплексные ионы **A** и **B** соответственно. Если же исходные соединения взаимодействуют в соотношении 1:2, образуется простая соль **B**, которая в лабораторной практике используется в методе окислительно-восстановительного титрования, называемом цериметрией.

В некоторых комплексных соединениях церий, как и многие другие лантаноиды, проявляет аномально высокие координационные числа. Известно, например, что в комплексе Г реализуется 12 связей между Ce^{4+} и шестью лигандами NO_3^- .

Церий способен образовывать изоморфные кристаллы, встраиваясь в кристаллическую решетку флюорита.

1. γ -Модификация церия имеет гранецентрированную кубическую решетку. Рассчитайте объем элементарной ячейки для этой модификации. Плотность решетки примите равной $8,16 \text{ г/см}^3$. Ответ выразите в м^3 .

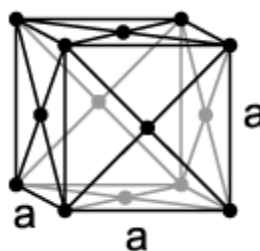


Рисунок 5 – Гранецентрированная кубическая решетка

2. Установите формулы комплексных ионов А и Б и приведите сокращенные ионные уравнения реакций образования этих ионов.

3. Укажите, для количественного определения каких ионов в методе цериметрии применяется соединение В? Установите формулу В.

4. Установите химическую и структурную формулы соединения Г.

5. Что такое изоморфизм? Укажите требования к веществам, образующим изоморфные кристаллы.

6. Рассчитайте количество атомов церия в полый наночастице диоксида церия с внутренним диаметром 170 нм и толщиной $2 \cdot 10^4$ пм ($\rho(\text{CeO}_2) = 7,22 \text{ г/см}^3$).

Справочные данные:

Таблица перевода единиц измерения:

1 пм	10^{-12} м
1 нм	10^{-9} м

В кристаллической решетке можно выделить наименьший параллелепипед, трансляцией (размножением) которого во всех трех измерениях получается кристалл. Такая структурная единица называется элементарной ячейкой. Длина, ширина и высота такой ячейки называются ее параметрами.

Ответ:

1) Поскольку γ -модификация церия представлена гранецентрированной кубической решеткой, количество атомов в одной элементарной ячейке равняется 4. Атомная масса церия равна 140 а.е.м.

Найдем объем элементарной ячейки:

$$a^3 = \frac{z \cdot Ar}{N_A \cdot \rho},$$

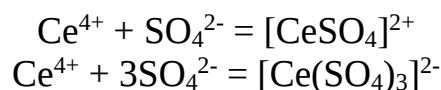
$$a^3 = \frac{4 \cdot 140}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 8,16 \cdot 10^6} = 1,14 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3,$$

$$V = a^3,$$

$$V = 1,14 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3.$$

(3 балла)

2) Комплексные ионы **А** и **Б** имеют брутто-формулы $[\text{CeSO}_4]^{2+}$ и $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ соответственно. Сокращенные ионные уравнения образования **А** и **Б**:

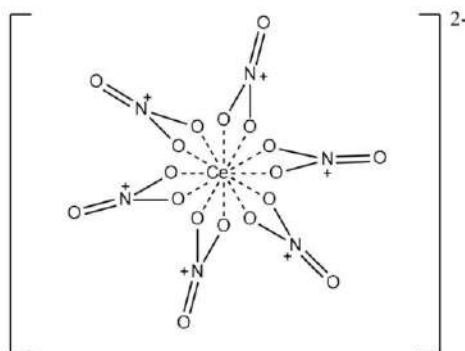


(4 балла)

3) Соединение **В** имеет формулу $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Прямым цериметрическим титрованием определяют ионы-восстановители Fe^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} , U^{4+} , а титрованием по остатку — окислители MnO_2 , PbO_2 . Кроме того, можно определять органические вещества: щавелевую, винную, лимонную и яблочную кислоты, спирты и кетоны. Принимается любой разумный ответ.

(2 балла)

4) Химическая формула нитратного комплекса $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. Структура комплексного соединения:



(2 балла)

5) Изоморфизм — свойство элементов замещать друг друга в структуре кристалла. Изоморфизм возможен при сходных зарядах, размерах и поляризуемости.

(3 балла)

6) Рассчитаем количество атомов церия, входящего в состав наночастицы:

$$V_{\text{шара}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$$

$$V_{\text{внешнего шара}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (105 \cdot 10^{-7})^3 = 4,85 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{внутреннего шара}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (85 \cdot 10^{-7})^3 = 2,57 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$$

$$V_{\text{CeO}_2} = V_{\text{внешнего шара}} - V_{\text{внутреннего шара}}$$

$$V_{\text{CeO}_2} = 2,28 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$$

$$m_{\text{CeO}_2} = \rho \cdot V_{\text{CeO}_2}$$

$$m_{\text{CeO}_2} = 7,22 \cdot 2,28 \cdot 10^{-15} = 1,64 \cdot 10^{-14} \text{ г}$$

$$n_{\text{CeO}_2} = \frac{m(\text{CeO}_2)}{M(\text{CeO}_2)}$$

$$n_{\text{CeO}_2} = 9,56 \cdot 10^{-17} \text{ моль}$$

$$n_{\text{CeO}_2} = n_{\text{Ce}}$$

$$N_{\text{Ce}} = n_{\text{Ce}} \cdot N_A$$

$$N_{\text{Ce}} = 9,56 \cdot 10^{-17} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 5,75 \cdot 10^7$$

(6 баллов)

Критерии оценивания:

1. За расчет объема элементарной ячейки – **3 балла**.
2. За установление формул комплексных ионов и написание уравнений по 1 баллу – всего **4 балла**.
3. За установление строения соединения **В** и ответ на вопрос по 1 баллу – всего **2 балла**.
4. За установление структурной и химической формул – **2 балла**.
5. За объяснение понятия изоморфизм и указание критериев изоморфизма по 1 баллу – всего **3 балла**.
6. За расчет количества атомов в наночастице – **6 баллов**.

Итого: 20 баллов

4. Посвящается Анри Луи Ле Шателье. (20 баллов)

Синтез аммиака из элементов – процесс Габера-Боша – по праву считают одной из важнейших промышленных химических реакций, когда-либо разработанных. Его реализация привела к значительному увеличению производства минеральных удобрений, что обеспечило резкий рост урожайности, а, значит, способствовало повышению количества населения и снижению голода. Однако этот процесс долгое время оставался



Анри Луи Ле Шателье

1850-1936

нереализованным, поскольку не могли подобрать условия его осуществления. Ситуация улучшилась после работ Анри Луи Ле Шателье, посвященных исследованию равновесия обратимых реакций.

1. Напишите реакцию синтеза аммиака из элементов. В чем, по - Вашему, причина сложности её промышленной реализации?

2. Рассчитайте равновесный выход аммиака (ϕ) при различных температурах и давлениях, закончив таблицу:

№ опыта	Температура, К	Давление, МПа	K _p (МПа ⁻²)	ϕ , %
1	723	1,01	$4,5 \cdot 10^{-5}$	
2	723	30,30	$7,9 \cdot 10^{-5}$	
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	

Учтите, что приведенные в таблице константы равновесия (K_p) выражены через парциальные давления реагентов.

3. Сравните результаты, полученные в опытах 1 – 2 и сделайте выводы о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака. Объясните причины такого влияния.

4. Сформулируйте принцип смещения равновесия обратимой реакции, предложенный Ле Шателье.

5. Напишите уравнения реакций взаимодействия аммиака с серной кислотой, магнием (при нагревании), водным раствором нитрата меди (II), фосфином, супероксидом калия.

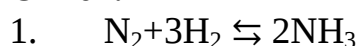
Для справки:

1. *Парциальное давление (лат. partialis «частичный») - давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре. Общее давление газовой смеси является суммой парциальных давлений её компонентов.*

Парциальное давление отдельных компонентов газов в идеальном газе рассчитывается по формуле: $p_i = x_i \cdot P$, где x_i - мольная доля компонента газовой смеси, P - общее давление газовой смеси.

2. *Равновесный выход продукта – это отношение количества продукта реакции в момент равновесия к начальному количеству одного из реагентов (взятого не в избытке) с учетом стехиометрических коэффициентов.*

Ответ:



Сложность промышленной реализации данной реакции состоит в том, молекула N₂ обладает малой реакционной способностью и имеет большую

энергию связи (941,6 кДж/моль), для разрыва этой прочной связи необходимы специальные условия; данная реакция является обратимой, экзотермической, характеризуется большим отрицательным энтальпийным эффектом ($\Delta H_{298} = -91,96$ кДж/моль) и при высоких температурах становится еще более экзотермической ($\Delta H_{725} = -112,86$ кДж/моль); реакция синтеза аммиака протекает с уменьшением объема, максимального выхода аммиака можно достичь, проводя процесс при высоком давлении и низких температурах. Синтез аммиака протекает с заметной скоростью только в присутствии катализатора.

2. При температуре T и давлении P определим парциальные давлений компонентов в равновесной смеси:

$$p_{NH_3} = \chi \cdot p; p_{N_2} = \frac{1}{4} p(1 - \chi); p_{H_2} = \frac{3}{4} p(1 - \chi);$$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

$$\sqrt{K_p} = \frac{\sqrt{p_{NH_3}^2}}{\sqrt{p_{N_2} p_{H_2}^3}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\left(\frac{3p(1-\chi)}{4}\right)^3}}$$

$$= \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\frac{27p^3(1-\chi)^3}{64}}} = \frac{\chi \cdot p}{\frac{\sqrt{p(1-\chi)}}{2} \sqrt{\frac{27p^3(1-\chi)^3}{8}}}$$

$$= \frac{\chi \cdot p}{0,1875 \sqrt{3p^4(1-\chi)^4}} = \frac{\chi \cdot p}{0,1875 p^2 (1-\chi)^2 \sqrt{3}}$$

$$= \frac{\chi \cdot p}{0,325 p^2 (1-\chi)^2} = \frac{\chi}{0,325 p (1-\chi)^2}$$

$$\frac{1}{\sqrt{K_p}} = \frac{0,325 p (1-\chi)^2}{\chi}$$

$$\frac{(1-\chi)^2}{\chi} = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325 p}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325 p}$$

$$a(723 \text{ K}; 1,01 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325 p} = 148,59 \frac{1}{0,325 \cdot 1,01} = 452,67$$

$$a(723 \text{ K}; 30,3 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325 p} = 112,10 \frac{1}{0,325 \cdot 30,3} = 11,383$$

$$a(573 \text{ K}; 30,3 \text{ МПа}) = \frac{1}{\sqrt{K_p}} \frac{1}{0,325 p} = 11,62 \frac{1}{0,325 \cdot 30,3} = 1,179$$

$$\frac{(1-\chi)^2}{\chi} = a$$

$$(1 - \chi)^2 = a\chi$$

$$1 - 2\chi + \chi^2 - a\chi = 0$$

$$1 - \chi(2 + a) + \chi^2 = 0$$

При 723 К 1,01 МПа:

$$\chi(723) = \frac{2+452,67 \pm \sqrt{(2+452,67)^2 - 4}}{2} = \frac{454,67 \pm \sqrt{206720,81}}{2} = \frac{454,67 \pm 454,66}{2} =$$

$$454,665; 0,005$$

$\chi_1 = 454,66$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,005$

При 723 К 30,30 МПа:

$$\chi(723) = \frac{2+11,383 \pm \sqrt{(2+11,383)^2 - 4}}{2} = \frac{13,383 \pm \sqrt{175,105}}{2} = \frac{13,383 \pm 13,233}{2} =$$

$$13,308; 0,075$$

$\chi_1 = 13,308$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,075$

При 573 К; 30,30 МПа:

$$\chi(573 \text{ К}, 30,3 \text{ МПа}) = \frac{2+1,179 \pm \sqrt{(2+1,179)^2 - 4}}{2} = \frac{3,179 \pm \sqrt{6,106}}{2} = \frac{3,179 \pm 2,471}{2} =$$

$$2,825; 0,352$$

$\chi_1 = 2,825$ – посторонний корень

$\chi_2 = 0,354$

Расчет равновесного выхода аммиака:

При 723 К, 1,01 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,005$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4}(1 - 0,005) = \frac{0,995}{4} = 0,248 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4}(1 - 0,005) = \frac{3 \cdot 0,995}{4} = 0,746 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,005}{2} = 0,0025 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ начальное} = n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} + n(\text{N}_2) \text{ ост.} = 0,0025 \text{ моль} + 0,248 \text{ моль} = 0,251 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(\text{NH}_3)}{2n(\text{N}_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,005}{2 \cdot 0,251} = \frac{0,005}{0,501} \times 100\% = 0,99\%$$

При 723 К 30,30 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(\text{NH}_3) = 0,075$ моль.

$$n(\text{N}_2) \text{ ост.} = \frac{1}{4}(1 - 0,075) = \frac{0,925}{4} = 0,231 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2) \text{ ост.} = \frac{3}{4}(1 - 0,075) = \frac{3 \cdot 0,925}{4} = 0,694 \text{ моль}$$

$$n(\text{N}_2) \text{ прореагир.} = \frac{0,075}{2} = 0,038 \text{ моль}$$

$$n(N_2)_{\text{начальное}} = n(N_2)_{\text{прореагир.}} + n(N_2)_{\text{ост.}} = 0,038 \text{ моль} + 0,231 \text{ моль} = 0,269 \text{ моль}$$

$$\varphi = \frac{n(NH_3)}{2n(N_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,074}{2 \cdot 0,269} = \frac{0,074}{0,538} \times 100\% = 13,75 \%$$

При 573 К 30,30 МПа:

Пусть в момент равновесия образовалось 1 моль смеси, тогда $n(NH_3) = 0,354$ моль.

$$n(N_2)_{\text{ост.}} = \frac{1}{4}(1 - 0,354) = \frac{0,646}{4} = 0,162 \text{ моль}$$

$$n(H_2)_{\text{ост.}} = \frac{3}{4}(1 - 0,354) = \frac{3 \cdot 0,646}{4} = 0,485 \text{ моль}$$

$$n(N_2)_{\text{прореагир.}} = \frac{0,354}{2} = 0,177 \text{ моль}$$

$$n(N_2)_{\text{начальное}} = n(N_2)_{\text{прореагир.}} + n(N_2)_{\text{ост.}} = 0,177 \text{ моль} + 0,162 \text{ моль} = 0,339 \text{ моль}$$

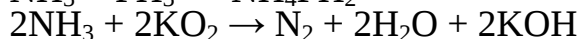
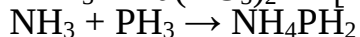
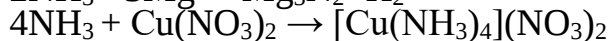
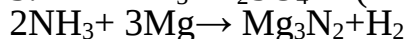
$$\varphi = \frac{n(NH_3)}{2n(N_2)_{\text{нач}}} \times 100\% = \frac{0,354}{2 \cdot 0,339} = \frac{0,354}{0,678} \times 100\% = 52,21 \%$$

3. При увеличении давления равновесный выход увеличивается, что связано с уменьшением объема системы.

При повышении температуры выход снижается, поскольку реакция $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ - экзотермическая, и равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением теплоты. Процесс синтеза аммиака требует высоких давлений и температур, а также использования катализатора, но выход продукта довольно низкий, поэтому в промышленности используют рецикл непрореагировавшей азото-водородной смеси.

№ опыта	Температура, К	Давление, МПа	Кр (МПа ⁻²)	φ, %
1	723	1,01	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1 0,96
2	723	30,30	$7,9 \cdot 10^{-5}$	1 3,78
3	573	30,30	$7,4 \cdot 10^{-3}$	5 2,07

4. Принцип Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.



Критерии оценивания:

За верное написание уравнения реакции синтеза аммиака из элементов – 1 балл

За аргументированное объяснение сложности промышленной реализации синтеза аммиака из элементов – 2 балла

За вычисление равновесного выхода аммиака при (723 К; 1,01 МПа); (723 К; 30,3 МПа); (573 К; 30,3 МПа) – по 3 балла – 9 баллов

За аргументированный вывод о влиянии температуры и давления на процесс синтеза аммиака – 2 балла

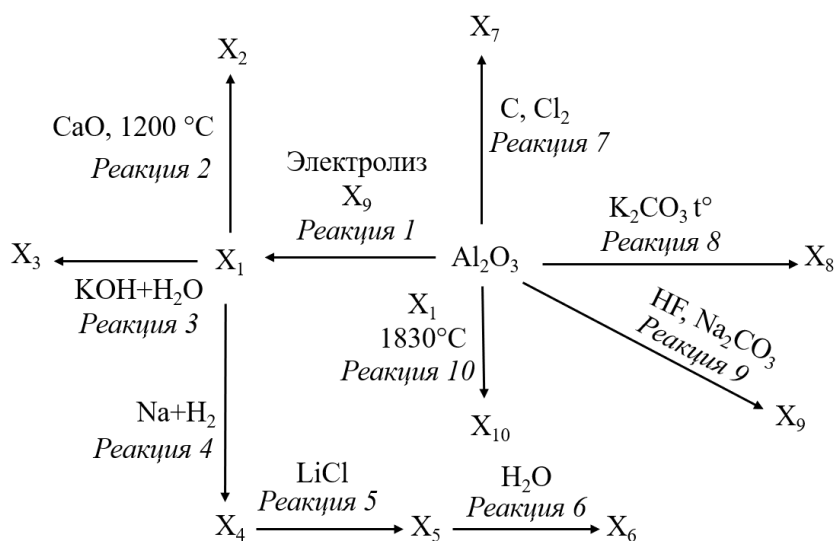
За формулировку принципа Ле Шателье – 1 балл.

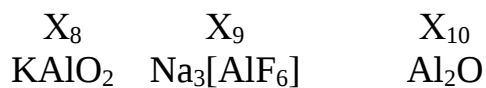
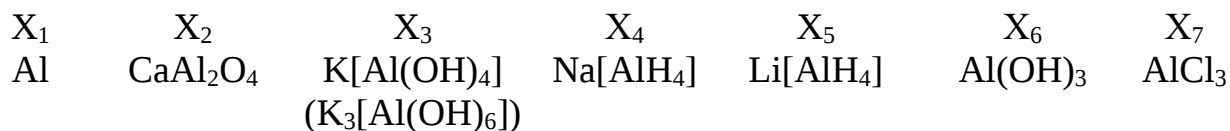
За верное написание уравнений реакций аммиака с серной кислотой, магнием (при нагревании), водным раствором нитрата меди (II), фосфином, супероксидом калия – по 1 баллу – 5 баллов

Итого 20 баллов

Задание 5. Забывчивая аспирантка. (20 баллов)

Аспирантка Люся забыла подготовиться к заседанию кафедры, на котором должна была сделать доклад о химических свойствах алюминия. Ее «подруга» Клавдия напомнила Люсе об этом, но сделала это в самый последний момент. Люся успела только схематично изобразить превращения алюминия, но не составила уравнения химических реакций. В спешке Люся умудрилась забыть, что скрывается под литерами «X». Точно помнила только, что везде зашифрованы соединения алюминия, X_2 – смешанный оксид, X_7 – средняя соль, X_3, X_4, X_5, X_9 – комплексные соединения, а в реакции 10 образуется оксид с необычной степенью окисления для входящего в его состав металла. Помогите Люсе написать уравнения химических реакций, соответствующие следующей последовательности превращений, и укажите вещества X_1 – X_{10}



Ответ:

1. $2\text{Al}_2\text{O}_3$ (электролиз) $\rightarrow 4\text{Al} + 3\text{O}_2$
2. $2\text{Al} + 4\text{CaO} \rightarrow 3\text{Ca} + \text{CaAl}_2\text{O}_4$
3. $\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$ ($2\text{Al} + 6\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2$)
4. $\text{Na} + \text{Al} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Na}[\text{AlH}_4]$
5. $\text{Na}[\text{AlH}_4] + \text{LiCl} \rightarrow \text{Li}[\text{AlH}_4] + \text{NaCl}$
6. $\text{Li}[\text{AlH}_4] + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2$
7. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$
8. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KAlO}_2 + \text{CO}_2$
9. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{HF} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
10. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$

Критерии оценивания:

За установление веществ X₁-X₁₀ – по 1 баллу – 10 баллов

За верное написание уравнений реакций 1-10 – по 1 баллу – 10 баллов

Итого: 20 баллов

[illegible]

Приведённые в периодической системе данные актуальны по состоянию на 01.09.2023 года. Названия химических элементов указаны в соответствии с номенклатурой ИЮПАК (Международного союза теоретической и прикладной химии). Данные о стандартных атомных массах предоставлены Комиссией ИЮПАК по изотопному содержанию и атомным массам (CIAAW), Королевским химическим обществом (RSC), Американским физическим обществом и Объединённым институтом ядерных исследований (Россия). Визуализация атомных радиусов основана на информации Кембриджской базы структурных данных (CSD). Разработано на основе варианта дизайна ПХЭ от научно-популярного проекта «Химия – просто». Дизайнер: Андрей Звевев (<http://vk.com/ansvart>).

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	—	—	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	—	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	—	—	—	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	—	H	?	?	M	H	H	H	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	M	—	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	—	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	H	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	P	P	P	?	—	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	—	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	—	P	P	P	P	P	—	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	?	?	H	?	?
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	?	H	?	?	?	P	?	?	H	H	M	?	P
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	H	?	?	?	H	H	H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	P	P	P	P	?	P
ClO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P

«P» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O);

«M» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O)

«H» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды);

«—» – в водной среде разлагается

«?» – нет достоверных сведений о существовании соединений

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au →

активность металлов уменьшается