

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

В лаборатории есть смесь трех индивидуальных безводных солей, являющихся карбонатами и/или гидрокарбонатами металлов, один из которых щелочноземельный. Навеску этой смеси массой 0,1 г растворили в воде, а нерастворившийся остаток отфильтровали. На титрование полученного фильтрата (раствор № 1) с метиловым оранжевым в качестве индикатора (титрование с этим индикатором происходит до угольной кислоты) пошло 13,0 мл 0,10 М HCl.

Смесь солей прокалили при 200 °С. Навеску полученной таким образом смеси массой 0,1 г также растворили в воде, а не растворившийся остаток отфильтровали. На титрование фильтрата (раствор № 2) с метиловым оранжевым затратили 14,7 мл 0,10 М HCl.

Если исходную смесь прокалить при 1400 °С, то на титрование раствора 0,1 г полученной смеси после фильтрования (раствор № 3) идет 15,4 мл 0,10 М HCl.

Вопросы:

1. Найдите мольные доли компонентов исходной смеси.
2. Какой объем титранта пошел бы на титрование профильтрованного раствора навески исходной смеси массой 0,1 г после ее прокаливания при 200 °С (раствор № 4)? При 1400 °С (раствор № 5)?
3. Упорядочьте по возрастанию pH все пронумерованные растворы (№ 1–№ 5), считая, что смеси были растворены в равных объемах 10 мл.

Ответ представьте в виде таблицы:

№ вопроса	Ответы		
1	Мольные доли компонентов, %:		
2	Объемы титрантов, мл:	Раствор № 4 (200 °С):	Раствор № 5 (1400 °С):
3	Ряд растворов по возрастанию рН:		

Задача 11-2

Простое вещество элемента **X** было получено 26 июня 1886 года в Париже. Автору открытия была присуждена Нобелевская премия по химии 1906 года. Название элемента **X** в переводе с латинского означает «текучий». По распространенности в земной коре **X** стоит на 13 месте среди всех элементов. В природе **X** наиболее часто встречается в форме трех минералов, из которых стоит особо отметить минерал **A**, представляющий собой одно из бинарных соединений **X**. Кроме трех основных минералов **X** содержится в топазе, селлаите.

1. Реакция **A** с концентрированной серной кислотой приводит к образованию газа **B** (промышленное получение **B**), содержащего элемент **X**. Навеску **A** массой 0,5733 г обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Весь выделившийся газ поглотили 1 л воды, пробу получившегося раствора разбавили в 10 раз, в полученной пробе $\text{pH} = 3$. Константа диссоциации **B** в водном растворе составляет $6,8 \cdot 10^{-4}$.

Определите элемент **X**. Напишите формулу простого вещества элемента **X**.

Определите состав минерала **A** и соединения **B**. Ответ обоснуйте.

Напишите уравнение реакции получения **B**.

Почему необходимо тщательно очищать исходные реагенты от SiO_2 ? Напишите побочные реакции, происходящие в присутствии оксида кремния (IV) в реакционной смеси.

2. Соединения элемента **X** используются в атомной энергетике и в быту.

Приведите по одному примеру соединений **X**, используемых в атомной энергетике и в быту. Укажите, какие свойства веществ определяют их использование.

3. Простое вещество элемента **X** с конца XIX века получали только электролизом. Только в 1986 году К. Кристе провел химический синтез простого вещества. Кристе использовал соединения **Y1** и **Y2**, массовая доля элемента **X** в которых соответственно равна 46,15 % и 43,77 %. Одним из продуктов реакции является соединение **Y3**, которое помимо **X** содержит тот же элемент, что и **Y1**, а массовая доля **X** в нем составляет 50,89 %. **Y2** и **Y3** – бинарные соединения.

Напишите реакцию получения простого вещества элемента **X**, которую использовал Кристе и назовите **Y1**, **Y2** и **Y3**.

Формула для расчета pH:

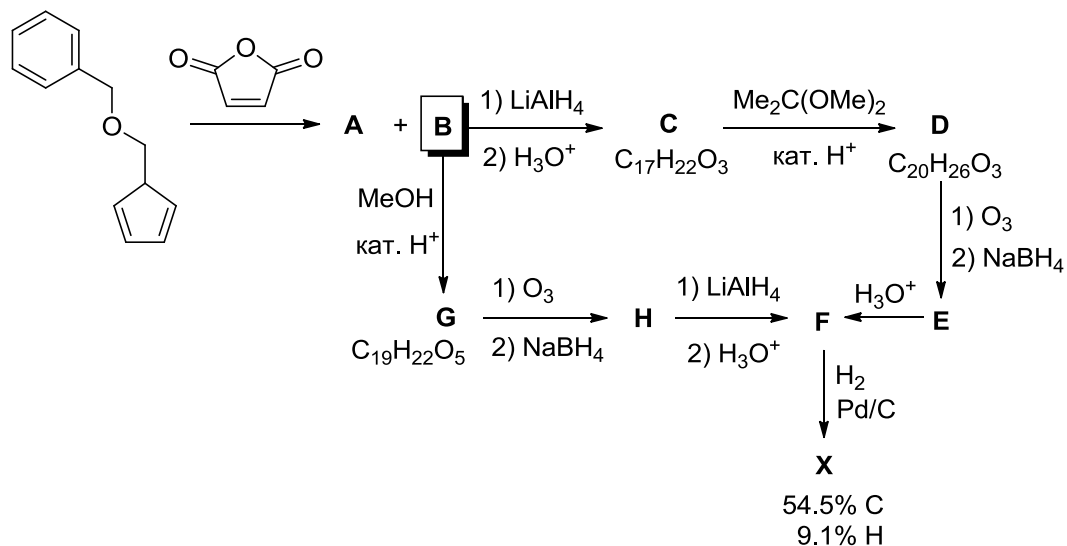
$$\text{pH} = 0,5 \text{p}K_{\text{д}} - 0,5 \lg C$$

$$\text{p}K_{\text{д}} = -\lg K_{\text{д}}$$

Задача 11-3

В 1985 г. американские ученые описали высокосимметричное соединение **X**, имеющее всего два типа атомов углерода и три типа атомов водорода. Это соединение синтезировали согласно приведённой ниже схеме. Основной изомер продукта реакции Дильса–Альдера превращали в соединение **G** реакцией с метанолом в присутствии кислотного катализатора. Озонирование **G**, по утверждению авторов, давало после обработки озонида боргидридом натрия соединение **H**, которое далее превращали в **F**, а из него получали целевой продукт **X**. Поскольку в этой работе не было приведено никаких физико-химических характеристик **F-H** и **X**, в 2013 г. французские ученые изучили этот синтез более тщательно и нашли, что в описанных условиях вместо **H** получается трициклическое соединение (**I**, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$), которое, впрочем, при восстановлении алюмогидридом лития (и последующей нейтрализации) дает то

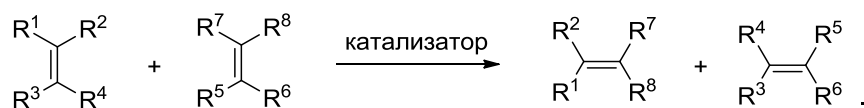
же соединение **F**, которое в описанных ранее условиях превращается в **X**. Французские ученые предложили модифицированную схему синтеза **X**, согласно которой **B** сперва восстанавливают алюмогидридом лития до соединения **C**. Последующие стадии приведены на схеме ниже.



Изобразите структурные формулы соединений **A–I** и **X**.

Задача 11-4

В 2005 г. Нобелевской премии по химии были удостоены Ив Шовен, Роберт Граббс и Ричард Шрок за исследования реакции метатезиса алкенов, в том числе разработку высокоэффективных катализаторов на основе карбеновых комплексов молибдена и рутения (катализаторы Шрока и Граббса, соответственно). Результатом этой реакции является перераспределение заместителей при C=C-связях алкенов в соответствии со схемой:

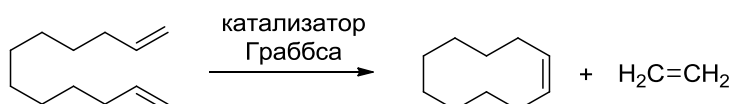


Реакция метатезиса алкенов является термодинамически обратимой.

1. Определите состав равновесной смеси для реакции метатезиса пропена при 298 К, используя приведённые в таблице термодинамические данные и уравнение $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$. Считайте, что в реакции образуется только *транс*-изомер бутена-2.

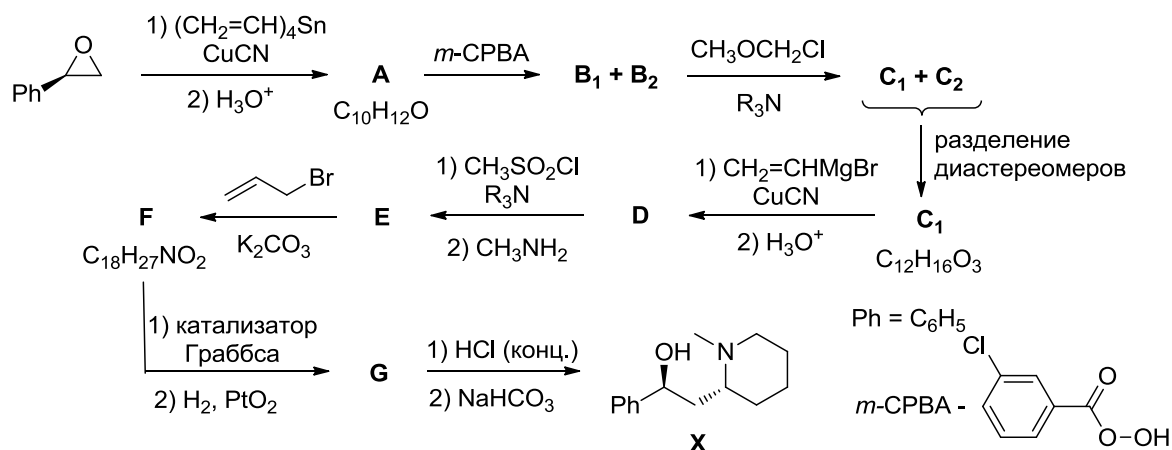
Вещество	Этен	Пропен	Транс-бутен-2
$\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль	68,14	62,70	62,94

В синтезе лекарственных препаратов и природных соединений особую роль играет реакция метатезиса с образованием цикла (Ring Closing Metathesis, RCM), позволяющая эффективно получать циклы самых разных размеров, в том числе макроциклы. Ниже приведена схема RCM-реакции на примере додекадиена-1,11:



2. Объясните, почему в этой реакции удаётся достичь высокой селективности образования целевого продукта, несмотря на возможность протекания обратной реакции.

В 2004 г. корейские учёные использовали реакцию метатезиса с образованием цикла для стереоселективного синтеза алкалоида (+)-аллоседамина (X).



3. Приведите структурные формулы соединений A, B₁, B₂, C₁, C₂, D–G. Учтите, что B₁/B₂ и C₁/C₂ – пары диастереомеров, при этом в молекулах B₁ и C₁ один хиральный центр имеет R-конфигурацию, а другой – S-конфигурацию.

Внимание! Полный балл ставится за структуры с правильно указанной стереохимией. Если стереохимия отсутствует или приведена неправильно, структура оценивается неполным баллом.

Задача 11-5

Кинетика и термодинамика дегидрирования этана

Одним из важнейших продуктов промышленного органического синтеза является углеводород этилен, мировое производство которого составляет около 150 млн тонн в год. В ряде стран основным промышленным способом получения этого вещества служит реакция дегидрирования этана:

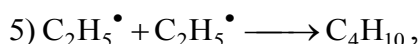
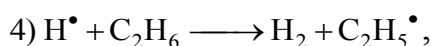
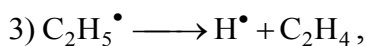
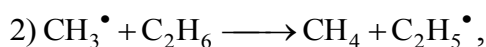
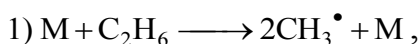


Реакцию обычно проводят на катализаторе Ni/Cr₂O₃ при температуре 550–650 °С и давлении 0.05 МПа; к этану, как правило, добавляют газообразный азот. Выход этилена в этих условиях составляет около 30 %.

Термодинамические характеристики этого процесса, измеренные при температуре 600 °С, составляют $\Delta_r H^\circ = 148.3$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ = 141.7$ Дж/(моль·К).

1. Используя приведённые выше данные, объясните (качественно, т. е. не проводя расчётов), как повлияет на выход этилена: а) уменьшение давления; б) уменьшение температуры.

Реакция дегидрирования этана может протекать и в отсутствие катализатора, хотя, конечно, такой способ проведения реакции не используется в химической промышленности. Для некаталитического дегидрирования этана в 1939 году был предложен следующий цепной механизм:



где М – любая из частиц, присутствующих в газовой смеси.

2. В неразветвлённых цепных радикальных процессах элементарные реакции подразделяют на стадии инициирования, продолжения и обрыва цепи. Укажите, к какому типу относится каждая из стадий 1–5.

3. Какая из стадий характеризуется наибольшей, а какая – наименьшей энергией активации? Объясните.

Теоретический анализ этого механизма позволил получить следующее выражение для скорости образования этилена:

$$W = \frac{d[C_2H_4]}{dt} = k_{эфф} \sqrt{[C_2H_6][M]}.$$

Экспериментально было определено, что $k_{эфф} = 5.54 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Определите порядок реакции по этану: а) при малых степенях превращения этана; б) при больших степенях превращения или при сильном разбавлении азотом.

Предварительно вакуумированный реактор объёмом 250 мл заполнили газообразным этаном при комнатной температуре, после чего реактор быстро нагрели до температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальное давление этана при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ составляло 0.361 бар.

5. Рассчитайте парциальные давления (в барах) этана, этилена и водорода: а) через 2 минуты после начала реакции; б) после достижения равновесия.

6. Сравним каталитическое и некаталитическое дегидрирование этана. В таблице приведены некоторые физико-химические параметры реакции. Под каждым параметром поставьте один из знаков: **плюс**, если катализатор влияет на этот параметр (при прочих равных условиях), **минус**, если не влияет, и **знак вопроса**, если в задаче не хватает данных для однозначного ответа.

$\Delta_r H^\circ$	K_p	Кинетический порядок по этану	Константа скорости	Равновесный выход этилена	Выход этилена через 2 мин

Справочная информация:

1) Уравнение кинетической кривой для реакции первого порядка: $[A] = [A]_0 \cdot \exp(-kt)$.

2) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$.

3) Связь энергии Гиббса и константы равновесия реакции: $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$.

4) Универсальная газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.