

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Дороже золота

Переходный металл **X** относится к рассеянным элементам; несмотря на сравнительно высокое содержание в земной коре, его выделение весьма затруднительно. Примечательно, что мировое производство этого d-металла составляет 50 кг в год, что и делает его рыночную стоимость больше, чем стоимость золота.

Обычно **X** встречается в виде примеси к минералам, где он замещает ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , Y^{3+} или Fe^{2+} , но также известны исключительно редко встречающиеся минералы, содержащие в качестве металла исключительно **X**; например, силикатный минерал **A** (его формулу можно представить, как $\text{B} \cdot 2\text{SiO}_2$) и фосфатный минерал **B** (являющийся кристаллогидратом), где массовая доля кислорода равна 54.55 %. Оксид **B** представляет собой белый тугоплавкий порошок, практически не растворяющийся в воде, но взаимодействующий с концентрированными растворами кислот и щелочей. Соли **X** сильно гидролизуются в водном растворе.

При растворении **B** в соляной кислоте (*р-ция 1*) и медленном упаривании солянокислого раствора образуются бесцветные кристаллы **Г**. При перекристаллизации **Г** из изопропанола кристаллизуется вещество **Д**, не содержащее спирта. При действии на раствор соли **Г** 1 М раствором гидрокарбоната натрия выпадает в осадок вещество **Е** (соотношение атомов **X** : O = 1 : 4) (*р-ция 2*), которое при добавлении избытка гидрокарбоната натрия растворяется (*р-ция 3*). Упаривание полученного раствора при 45 °С позволяет получить бесцветные кристаллы **Ж**, которые при нагревании ступенчато теряют массу в интервале от 250 °С до 700 °С. Общая потеря массы (*р-ция 4*) составляет 23.406 %.

Взаимодействие при высокой температуре безводного устойчивого хлорида **З** с металлом **X** позволяет получить тёмные порошки бинарных веществ **И** и **К** (*р-ции 5, 6*), имеющих одинаковый качественный состав. Элементарная ячейка

вещества **К** изображена на картинке. В структуре вещества **И** присутствуют катионы X^{n+} и анионы, в которых отношение $X : Cl = 1 : 2$.

Вопросы:

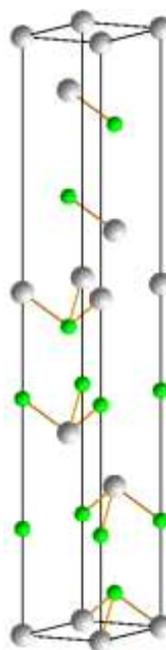
1. Укажите неизвестные вещества **А–Л**, а также элемент **Х**. Ответ подтвердите расчётом, используя следующие данные:

Вещество	Г	Д	И
$\omega(X), \%$	16.21	18.66	42.49

2. Что можно ожидать, если прокалить твердый остаток после разложения **Ж** при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней (*р-ция 7*)? Напишите уравнения реакций **1 – 7**.

3. Про катион соли **Д** известно, что атом **Х** связан только с атомами кислорода: пять расстояний $O-X$ от 2.175 \AA до 2.208 \AA , два $O-X \approx 2.07\text{ \AA}$. Изобразите его строение.

Изобразите или опишите словами строение аниона вещества **И**.



Элементарная ячейка **К**

Задача 11-2

На рисунке 1а показана элементарная ячейка¹ титаната бария, кристаллизующегося в структурном типе перовскита (кубическая решетка, $a = 3.996\text{ \AA}$). На рисунке 1б показана ячейка титаната бария с атомами типа **А** в вершинах.

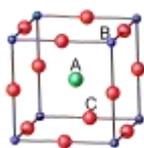


Рис. 1а

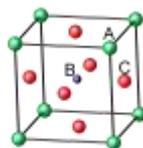


Рис. 1б

элементарная ячейка – это минимальный повторяющийся фрагмент в кристалле, параллельные переносы которого в трех измерениях позволяют выстроить трехмерную кристаллическую решетку в целом.

1) Припишите каждому шарик на рисунке правильный тип атомов – Ba, Ti или O. Определите формулу титаната бария, основываясь на структуре его элементарной ячейки. Укажите координационные числа атомов бария, титана и кислорода, а также степень окисления титана.

2) Определите радиус катиона Ti^{4+} в перовските, воспользовавшись табличными данными для радиуса иона O^{2-} .

3) Напишите уравнение реакции образования титаната бария из карбоната бария и диоксида титана. Какую другую соль бария удобно спекать с TiO_2 , чтобы получить титанат бария? Напишите уравнение реакции.

4) Структура перовскита очень устойчива, поэтому он не растворяется в разбавленных растворах сильных кислот. В мелкодисперсном виде титанат бария может быть растворен лишь при кипячении в конц. HCl. Напишите уравнение этой реакции. Почему титанат бария не растворяется в конц. азотной кислоте?

5) Катион титана в перовските можно заменить парой ионов с разной степенью окисления, получив так называемые «двойные» перовскиты. При этом, если разница в степенях окисления ионов больше или равна 3, то фрагменты, где локализованы разные ионы, чередуются строго в шахматном порядке (на рисунке 2 октаэдры разного цвета соответствуют координационному окружению разных ионов). При такой замене радиусы ионов должны быть близки радиусу катиона титана. Оцените, как при такой замене приблизительно изменится параметр кубической элементарной ячейки.

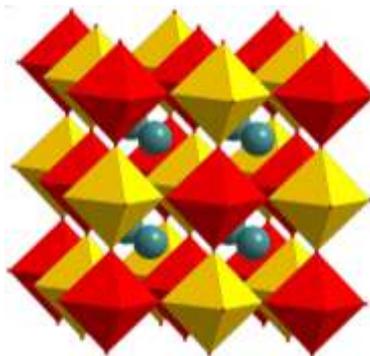


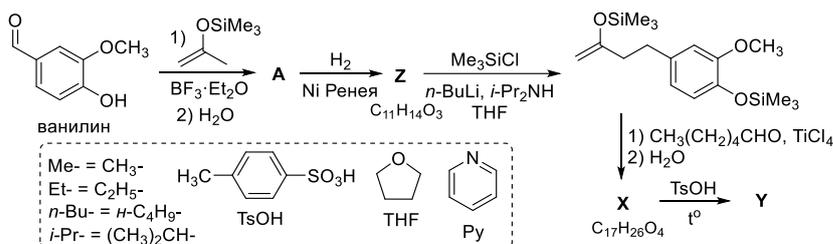
Рис. 2

6) Приведите как минимум две различные пары оксидов, которые при реакции с BaO дадут искомые «двойные» перовскиты. Используйте таблицу ионных радиусов.

Задача 11-3

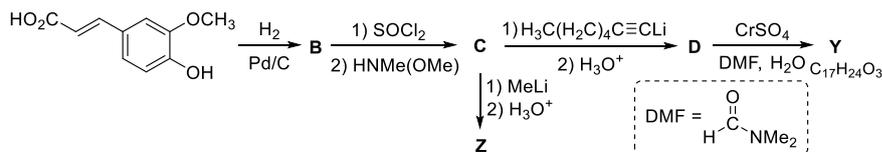
Вкус и запах имбиря

Корневища имбиря аптечного (лат. *Zingiber officinale*) используются в качестве пряности во многих странах: в виде добавки к печеньям и другим кондитерским изделиям, как приправа к суши и роллам, в некоторых сортах чая, кваса, пива и т. д. Жгучий вкус имбиря обеспечивает гингерол (**X**). При сушке имбиря на воздухе гингерол превращается в шогаол **Y**. При термообработке имбиря из гингерола образуется зингерон **Z**. В 1975 году японские учёные предложили синтез всех трёх упомянутых веществ из ароматизатора ванилина, являющегося основным компонентом экстракта ванили. Схема синтеза рацемических **X**, **Y** и **Z** по описанному способу представлена ниже.



1. Приведите структурные формулы соединений **A** и **X–Z**.

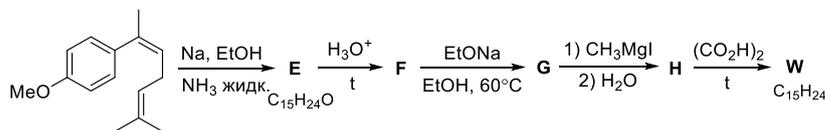
В 1992 году американские химики предложили новый способ получения **Y** и **Z** из другого коммерчески доступного вещества – 4-гидрокси-3-метоксикоричной кислоты:



2. Приведите структурные формулы соединений **B–D**.

Имбирь выделяется среди других специй не только своим вкусом, но и запахом. Запах имбиря обеспечивается основным компонентом его эфирных масел – цингибереном (**W**). Долгое время структура его была неясна, её установили только в 1953 году после синтеза его рацемата индийскими

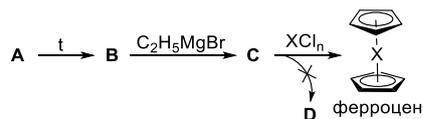
учёными:



3. Приведите структурные формулы соединений **E–H** и **W**, если известно, что соединения **F** и **G** – изомеры, а соединение **W** содержит только один цикл; с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты ($\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$) **W** образует аддукт, при нагревании распадающийся на диметилловый эфир 4-метилфталевой кислоты и 3,7-диметилокта-1,6-диен.

Задача 11-4

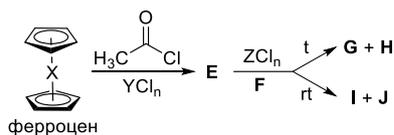
В 1973 году Фишер и Уилкинсон получили Нобелевскую премию за установление структуры ферроцена ($(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}$) – первого примера из числа так называемых «сэндвичевых» соединений. Интересно, что впервые он был получен совершенно случайно в 1951 году Кили и Посоном, которые провели реакцию между веществом **C** и хлоридом металла **X**. Исходной целью исследователей был синтез углеводорода **D**, массовая доля углерода в котором составляет 93.71 %. Соединение **C** можно синтезировать из легкокипящей жидкости **B**, получаемой прямо перед использованием термическим разложением углеводорода **A** (массовые доли элементов в **A** и **B** одинаковы).



1. Приведите структурные формулы соединений **A–D**, а также установите металл **X**.
2. Установите состав хлорида XCl_n , использованного Кили и Посоном, и напишите уравнение его реакции с **C**, учитывая, что в этой реакции наряду с ферроценом образовывался углеводород, имеющий массовую долю углерода больше, чем в **B**, но меньше, чем в **D**.

Ферроцен представляет собой исключительно устойчивое, возгоняющееся

без разложения желто-оранжевое вещество, по свойствам похожее на бензол. Например, при его взаимодействии с 1 эквивалентом ацетилхлорида в присутствии хлорида металла **Y** образуется вещество **E**. Если на **E** подействовать хлоридом металла **Z** (массовая доля **Z** составляет 31.04 %) и широко используемым в органической химии восстановителем **F** (содержит **Y** с массовой долей 71.09 %), то можно получить различные продукты в зависимости от условий проведения реакции. Так, при повышенных температурах образуется смесь диастереомеров **G** и **H**, массовая доля **X** в которых составляет 26.34 %, а при комнатной температуре – смесь диастереомеров **I** и **J**, имеющих в своём составе ещё один элемент (относительно **G** и **H**) с массовой долей 6.98 %.



3. Приведите структурные формулы соединений **E–J** и укажите состав хлоридов **YCl_n** и **ZCl_n**.

4. Какой из изомеров будет значительно преобладать при получении **G** и **H**? Почему?

При расчетах используйте атомные массы элементов с точностью, приведенной в полученной Вами таблице Менделеева.

Задача 11-5

Реакция необычного порядка

Газообразное вещество **X** поместили в вакуумированный сосуд при 25 °С и нагрели до 500 °С. За ходом реакции, протекающей при постоянной температуре, следили, измеряя общее давление. Когда степень превращения достигла 51.7 %, газ в сосуде сравнялся по плотности с воздухом (при этих же условиях). Зависимость скорости реакции от времени имеет вид:

$$\frac{1}{r} = 0.40 \cdot (1.25 \cdot t + 3.3)^3,$$

где r выражено в бар/ч, а время – в часах. При добавлении паров иода скорость реакции увеличивается в 10000 раз, а энергия активации уменьшается на 55 кДж/моль.

1. Определите вещество **X** (ответ подтвердите расчетом). Что с ним происходит при нагревании – ассоциация, разложение или изомеризация? Напишите уравнение реакции, если известно, что продукт(ы) реакции легче воздуха.

2. Предложите двухстадийный механизм, объясняющий каталитическое действие иода.

3. Определите порядок реакции, найдите константу скорости, начальное и конечное давление в сосуде, а также время, за которое в реакцию вступит половина исходного вещества.

4. Во сколько раз отличаются предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической и некаталитической реакции?

5. Вещество **X** иногда можно обнаружить в организме человека. Откуда оно берется и во что превращается?

Дополнительная информация

Зависимость давления реагента P от времени:

$$kt = \ln \frac{P_0}{P} \text{ для реакции 1-го порядка,}$$

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{P^{n-1}} - \frac{1}{P_0^{n-1}} \right) \text{ для реакции } n\text{-го порядка, } (n \neq 1).$$

$$\text{Уравнение Аррениуса: } k = A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right).$$

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺³	6(НС)	0.54
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺³	6	0.912
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Er ⁺³	6	0.89
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	8	1.004
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺¹	6	1.37	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(НС)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(НС)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	8	1.42	Cr ⁺²	6(BC)	0.8	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(НС)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(НС)	0.61
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(НС)	0.55
Ca ⁺²	6	1	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	4	0.78	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	4	0.6	Gd ⁺³	6	0.938
Cd ⁺²	8	1.1	Cu ⁺¹	6	0.77	Gd ⁺³	8	1.053

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Ge ⁺²	6	0.73	Lu ⁺³	6	0.861	Nb ⁺⁵	4	0.48
Ge ⁺⁴	4	0.39	Lu ⁺³	8	0.977	Nb ⁺⁵	6	0.64
Ge ⁺⁴	6	0.53	Mg ⁺²	4	0.57	Nb ⁺⁵	8	0.74
Hf ⁺⁴	4	0.58	Mg ⁺²	6	0.72	Nd ⁺²	8	1.29
Hf ⁺⁴	6	0.71	Mg ⁺²	8	0.89	Nd ⁺³	6	0.983
Hf ⁺⁴	8	0.83	Mn ⁺²	8	0.96	Nd ⁺³	8	1.109
Hg ⁺¹	6	1.19	Mn ⁺²	4(BC)	0.66	Nd ⁺³	12	1.27
Hg ⁺²	2	0.69	Mn ⁺²	5(BC)	0.75	Ni ⁺²	4	0.55
Hg ⁺²	4	0.96	Mn ⁺²	6(BC)	0.83	Ni ⁺²	6	0.69
Hg ⁺²	6	1.02	Mn ⁺²	6(HC)	0.67	Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Hg ⁺²	8	1.14	Mn ⁺³	6(BC)	0.645	Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ho ⁺³	6	0.901	Mn ⁺³	6(HC)	0.58	Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
Ho ⁺³	8	1.015	Mn ⁺⁴	4	0.39	O ⁻²	4	1.38
Ho ⁺³	10	1.12	Mn ⁺⁴	6	0.53	O ⁻²	6	1.4
I ⁻¹	6	2.2	Mn ⁺⁵	4	0.33	O ⁻²	8	1.42
In ⁺³	4	0.62	Mn ⁺⁶	4	0.255	OH ⁻¹	2	1.32
In ⁺³	6	0.8	Mn ⁺⁷	4	0.25	OH ⁻¹	4	1.35
In ⁺³	8	0.92	Mn ⁺⁷	6	0.46	OH ⁻¹	6	1.37
Ir ⁺³	6	0.68	Mo ⁺³	6	0.69	Os ⁺⁴	6	0.63
Ir ⁺⁴	6	0.625	Mo ⁺⁴	6	0.65	Os ⁺⁵	6	0.575
Ir ⁺⁵	6	0.57	Mo ⁺⁵	4	0.46	Os ⁺⁶	6	0.545
K ⁺¹	6	1.38	Mo ⁺⁵	6	0.61	Os ⁺⁷	6	0.525
K ⁺¹	8	1.51	Mo ⁺⁶	4	0.41	Os ⁺⁸	4	0.39
K ⁺¹	10	1.59	Mo ⁺⁶	6	0.59	Pb ⁺²	4	0.98
K ⁺¹	12	1.64	N ⁻³	4	1.46	Pb ⁺²	6	1.19
La ⁺³	6	1.032	Na ⁺¹	4	0.99	Pb ⁺²	8	1.29
La ⁺³	8	1.16	Na ⁺¹	6	1.02	Pb ⁺²	10	1.4
La ⁺³	10	1.27	Na ⁺¹	8	1.18	Pb ⁺²	12	1.49
La ⁺³	12	1.36	Na ⁺¹	12	1.39	Pb ⁺⁴	4	0.65
Li ⁺¹	4	0.59	Nb ⁺³	6	0.72	Pb ⁺⁴	6	0.775
Li ⁺¹	6	0.76	Nb ⁺⁴	6	0.68	Pb ⁺⁴	8	0.94
Li ⁺¹	8	0.92	Nb ⁺⁴	8	0.79	Pd ⁺²	4	0.64

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.7
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.6	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.8	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.7	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84
Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.5			

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см