

## Десятый класс

### Задача 10-1

Растворение вещества **A** массой 2.24 г в горячей разбавленной серной кислоте приводит к образованию соединения **B** и выделению 420 мл (18 °С, 755 мм рт.ст.) газа **C** (*р-ция 1*). Если к полученному раствору добавить раствор гидроксида натрия, то выпадает осадок **D** (*р-ция 2*), который при нагревании образует вещество **E** (*р-ция 3*). Прокаливание вещества **E** при очень высокой температуре (до 1800 °С) приводит к образованию соединений **A** и **F** (*р-ция 4*).

Установите формулы веществ **A – F**. Ваш ответ обоснуйте, в том числе расчетом. Запишите уравнения реакций **1 – 4**.

Часто для получения металлов используют восстановление водородом, однако при нагревании **F** в токе водорода при 900 °С образуется **G**, а потеря массы составляет 6.68 %.

Определите состав **G**, подтвердите расчетом. Предложите метод получения металла, входящего в состав веществ **A, B** и **D – F**, из вещества **F** белого цвета. Запишите уравнения всех химических реакций необходимых для осуществления превращений, укажите условия их проведения и выделения продуктов.

Для очистки этого металла может быть использован процесс, разработанный в 1925 году Антоном ван Аркелем и Яном де Буром. В вакуумированном сосуде очищаемый металл нагревают с небольшим количеством иода. При соприкосновении с раскаленной вольфрамовой нитью пары образующегося высшего галогенида разлагаются, и металл осаждается в виде крупных кристаллов (*р-ции 5 и 6*).

Объясните возможность использования небольшого количества иода, а также запишите уравнения реакций **5** и **6**.

Как будет зависеть скорость осаждения металла на вольфрамовой нити в зависимости от температуры очищаемого металла? Изобразите схематично, обоснуйте характер предполагаемой зависимости.

## Задача 10-2

### II

Редкоземельные металлы **T**, **X**, **Y**, **Z**, применяемые в различных областях электротехники, в природе всегда встречаются вместе из-за схожести их химических свойств. Выделить в чистом виде каждый из таких элементов – непростая задача, а разработанные методы разделения основываются на индивидуальных химических особенностях. Рассмотрим схему вскрытия минерала **A** и разделения входящих в его состав родственных металлов. Элементный состав образца **A** представлен в таблице.

Элемент	T	X	Y	Z	кислород	фтор	углерод
ω, %	31.93	18.99	9.86	3.21	21.88	8.66	5.47

Вскрытие **A** проводят прокаливанием при 800-900 °С, при этом образуется смесь бинарных соединений (*р-ция 1*), одно из которых – углекислый газ. На полученный твердый остаток действуют азотной кислотой (*р-ции 2-3*). К образовавшемуся раствору вначале добавляют растворы перекиси водорода и аммиака, затем кипятят для полноты выделения осадка гидратированного оксида элемента **T** (*р-ция 4*), который отделяют фильтрованием и прокаливают. На оставшийся после отделения оксида раствор действуют  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (*р-ция 5*), полученный безводный осадок разлагают при нагревании с образованием оксида **X** (*р-ция 6*), при этом потеря массы составляет 39.87 %. Смесь **Y** и **Z** долгое время считали одним и тем же элементом, позднее было установлено, что прокалывание смеси их нитратов с  $\text{KNO}_3$  при 250 °С приводит к оксиду **Z** (*р-ция 7*) со структурой флюорита, который не растворяется в уксусной кислоте, а нитрат **Y** при 250 °С к действию окислителей устойчив. Разложение нитрата **Z** при 500 °С (*р-ция 8*) приводит к другому оксиду **Z**, содержащему 17.23 % кислорода по массе, частично растворимого в уксусной кислоте (*р-ция 9*).

1. Определите **T**, **X**, **Y**, **Z**, строго обоснуйте свой выбор количественными данными.

2. Составьте уравнения *реакций 1-9*, для реакций 1-3 используйте «M» в качестве символа, обозначающего каждый из родственных металлов.

*Дополнительно известно*, что из 1.000 г безводного нитрата **T** может быть получено не более 0.52775 г оксида.

### Задача 10-3

Твёрдое белое вещество **А** молекулярного строения, несмотря на свою токсичность, используется в синтезе **Х**-содержащих гетероциклов, обладающих противовоспалительной и противоопухолевой активностью. **А** впервые было синтезировано в 1884 году взаимодействием бинарного **Б** и твёрдого **Г** (*р-ция 2*). Вещество **Г** образуется при пропускании газа **Е** через водный раствор соли **Д** (соль кальция, широко используется как удобрение) (*р-ция 3*). Газ **Е** не поддерживает горение (плотность при н.у. 1.964 г/л).

Вещество **А** применяется в синтезе многих элементоорганических **Х**-содержащих соединений. Так, соединение **Ж** получают следующим образом: вещество **А** вводят в реакцию с этилбромидом (*р-ция 4*), при этом образуется единственный продукт – соль **И**, гидролиз которой водным раствором едкого натра (*р-ция 5*) приводит к образованию бромида натрия, соли **К** ( $M(\text{К})=131$  г/моль) и вещества **Л** (аналог вещества **А**). Гидролиз соли **К** раствором соляной кислоты приводит к **Ж** (*р-ция 6*). Вещество **Л** широко используется как удобрение.

Для вещества **А** известен изомер **М** – красноватое (из-за примеси простого вещества **Х**) вещество ионного строения. Твёрдое кристаллическое вещество **М** является термически стабильным, а его длительное нагревание не приводит к изомеризации в **А**. Напротив, структурный аналог **А** вещество **Л** легко образуется при нагревании из вещества **Н** (*р-ция 7*), которое изоструктурно веществу **М**.

Дополнительная информация:

**Б** – бесцветный газ с резким запахом, на воздухе горит синем пламенем, образуя белое облачко вещества **В** (*р-ция 1*);

Вещество **В** – селективный окислитель в органическом синтезе;

В **Д** масса катиона равна массе аниона.

#### **Вопросы:**

Определите вещества **А** – **Ж** и **И** – **Н** (*12 соединений*) ответ обоснуйте.

Запишите уравнения реакций **1** – **7**.

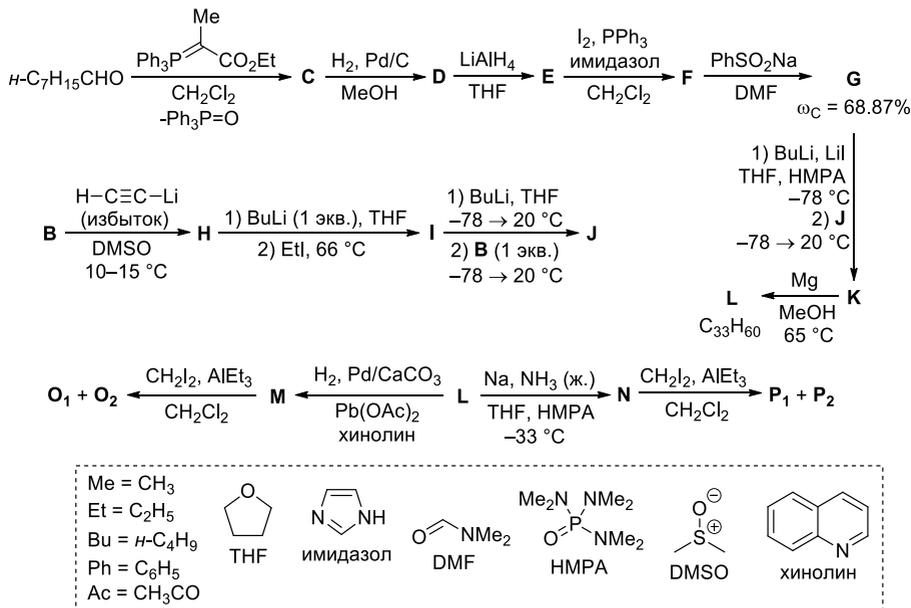
Изобразите структурную формулу катиона **И**.

#### Задача 10-4

Эпикуткулы (тонкие мембраны, покрывающие беспозвоночных) обеспечивают гидрофобность поверхности их тела и снижение трения чешуек. В 2024 году из эпикуткул ногохвосток *Vertagopus*



*sarekensis* экстракцией пентаном был выделен углеводород **A**, молекулярная масса которого была определена методом масс-спектрометрии равной 488 а.е.м. Найдено, что как при озонолизе, так и при обработке диметилдисульфидом в присутствии каталитического количества иода соединение **A** не вступало в реакцию. Для определения строения **A** его раствор в пентане подвергли гидрированию при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии палладия, нанесённого на уголь. Изучение полученной смеси моно-, ди- и триметилзамещённых линейных алканов методом ГХМС (газовая хроматография с масс-детектором) позволило авторам работы предположить химическую структуру **A**. Чтобы подтвердить её, а также определить относительную конфигурацию стереоцентров в молекуле **A**, авторы осуществили полный синтез стереоизомерных соединений **O<sub>1</sub>**, **O<sub>2</sub>**, **P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>** из линейного насыщенного дибромиды **B** (в котором атомы Br расположены на концах цепи) и *n*-октаналя и сравнили спектры ЯМР продуктов со спектрами соединения **A**, выделенного из ногохвосток.



1. Расшифруйте схему: приведите структурные формулы соединений **B–N**, **O<sub>1</sub>**, **O<sub>2</sub>**, **P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>**. Примечание: каждое из веществ **O<sub>1</sub>**, **O<sub>2</sub>**, **P<sub>1</sub>**, **P<sub>2</sub>** образуется в виде смеси двух диастереомеров, имеющих разную конфигурацию асимметрического атома углерода, связанного с метильной группой. Конфигурацию при этом центре считайте неопределённой; для остальных стереоцентров укажите их относительную конфигурацию. Подсказка: превращение **F** в **G** можно осуществить и в две стадии, подействовав на **F** вначале тиофенолятом калия, а затем пероксидом водорода.

Хотя сравнение спектров ЯМР не позволило авторам однозначно установить точное строение соединения **A** с учётом относительной стереохимии всех стереоцентров, на основании полученных данных ЯМР и ГХМС они сделали вывод, что это либо соединение **O<sub>1</sub>**, либо соединение **O<sub>2</sub>** (с определённой стереохимией каждого асимметрического центра).

2. Укажите количество стереоцентров в углеводороде **L** и в соединении **A**. Сколько всего стереоизомеров имеет каждое из этих веществ?

3. Напишите, какое количество структурно изомерных продуктов образовалось при гидрировании соединения А в указанных условиях (не учитывая стереоизомеры).

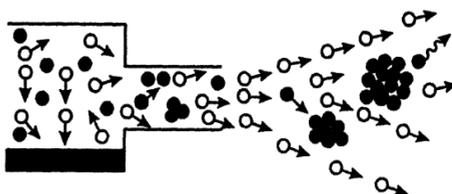
### Задача 10-5

#### Магические числа

Любая достаточно развитая **нанотехнология** неотличима от магии.

Нанокластеры металлов привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам и потенциальному применению в различных областях, таких как катализ и медицина. Одним из простых способов получения кластеров является метод сверхзвуковых струй.

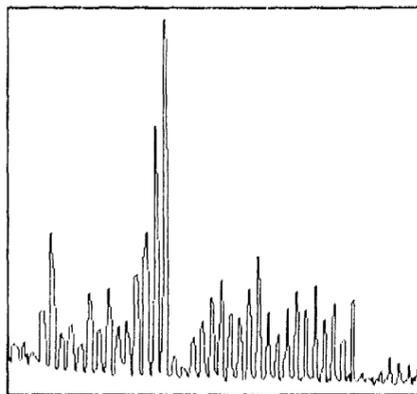
Нагретая смесь паров металла и инертного газа адиабатически (т.е., без теплообмена) расширяется в разреженное пространство.



В образующемся газовом потоке происходит локальная конденсация паров металла в кластеры размером от двух до миллиона атомов.

1. Объясните с точки зрения термодинамики, почему адиабатическое расширение газа приводит к образованию кластеров?

Пропускание полученного газового потока в масс-спектрометр показало, что кластеры, содержащие определенное количество атомов, встречаются чаще других; числа атомов в таких кластерах называют **магическими**. На картинке справа приведен фрагмент масс-спектра кластеров натрия.



Существует два основных способа предсказания магических чисел – **электронный** и **структурный**. **Электронный** способ соответствует заполнению электронами орбиталей до некоторых «устойчивых» оболочек, по аналогии с правилами октета или 18 электронов. Одной из самых простых моделей электронного строения кластеров металлов

является модель желе: валентные электроны атомов формируют «электронный газ», а заряд ядер равномерно распределен по объему кластера. Решение уравнения Шредингера этой системы приводит к системе уровней энергии, похожей на атомарную. Главных отличия два:

- орбитальное квантовое число  $l$  не ограничено значением главного квантового числа  $n$ , что приводит к возникновению таких подуровней, как  $1P$  или  $2F$ . Подуровнем называют набор орбиталей с одинаковыми значениями  $n$  и  $l$ . Обозначения подуровней:  $nS$  ( $l = 0$ ),  $nP$  ( $l = 1$ ),  $nD$  ( $l = 2$ ),  $nF$  ( $l = 3$ ), далее по алфавиту – G, H, I, J ...

- правило Клечковского определяется числом  $3n+l$ ; при равенстве, подуровни с меньшим  $l$  лежат ниже по энергии.

Правила, касающиеся магнитного квантового числа (значения от  $-l$  до  $+l$ ) и спина, остаются без изменения. Принцип Паули к кластерам применим.

**2.** Запишите порядок заполнения первых 10 электронных подуровней в кластере. Ответ обоснуйте.

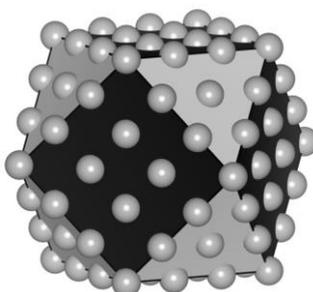
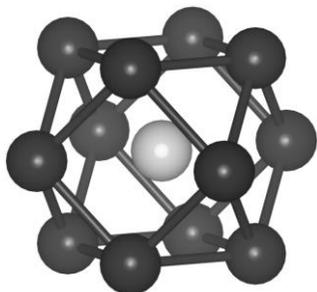
Отдельные электронные «оболочки», по аналогии с периодами в Периодической таблице, выделяются по принципу близости энергии. Известно, что подуровни под номерами 3 и 4 из п. 2, а также 8-10 имеют близкие энергии в рамках своей группы, остальные подуровни находятся достаточно далеко друг от друга, их можно считать отдельными оболочками. Отсчет подуровней ведется снизу вверх по энергии.

**3.** Используя первые 10 подуровней из п. 2, предскажите магические числа для нанокластеров натрия. Приведите расчеты.

Наличие заряда, а также электронодонорных или акцепторных заместителей может стабилизировать электронную структуру кластеров за счет изменения числа валентных электронов, формирующих электронный газ в кластере.

**4.** Определите число валентных электронов, находящихся в электронном газе металлического кластера, в частицах:  $Na_{42}^+$ ,  $Au_{102}(SC_6H_4COOH)_{44}$ ,  $Al_{50}(Cr^*)_{12}$ , где  $Cr^*$  – радикал пентаметилциклопентадиенил  $C_5(CH_3)_5$ . Для золота учитывайте только валентные  $s$ -электроны. Приведите выкладки.

Для средних и крупных кластеров более продуктивным становится **структурный** подход, в котором наиболее устойчивая структура определяется высокой симметрией и плотностью упаковки. Одним из распространенных структурных типов кластеров является кубооктаэдрический, полученный из гранцентрированной кубической (ГЦК) упаковки атомов. На рисунке слева приведены две первых оболочки кластера (отмечены разными цветами), а на рисунке справа – внешняя оболочка более крупного кластера. Количество треугольных и квадратных граней с увеличением размера кластера не меняется.



5. Предскажите структурные магические числа для ГЦК кластеров натрия, содержащих менее 600 атомов. Приведите выкладки.
6. Изобразите график зависимости доли поверхностных атомов от радиуса нанокластера. Какова асимптотика данной зависимости при больших размерах кластера? Ответ обоснуйте. Примеры асимптотик:  $1$ ,  $R^2$ ,  $R^{-1}$ ,  $e^{-R}$ .