

11 клас

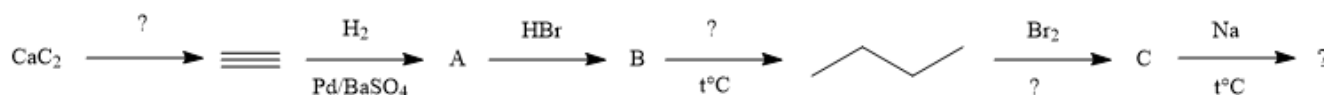
1. Проста схема. На перший погляд.

Синтез..., можливо, більшою мірою, ніж діяльність у будь-якій іншій галузі органічної хімії, дає уявлення про стан і силу науки. Адже синтетичні дослідження рідко, якщо взагалі коли-небудь, проводяться випадково, і навіть найретельніші або найвдаліші суто спостережні дослідження не будуть достатніми. Синтез завжди має здійснюватися за планом.

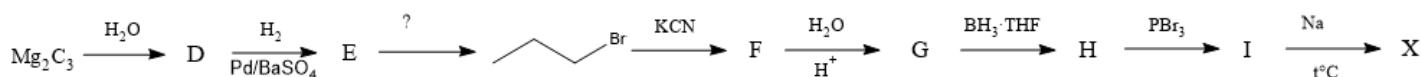
Роберт Бернс Вудворд

Юний хімік Василь зацікавився, як можна селективно одержати ізомери алканів з неорганічних речовин. Він розпочав з речовини **X** нормальної будови. Пари цієї речовини мають відносну густину за повітрям 3.93, а при згорянні в надлишку повітря 1.00 г **X** утворюється 1.57 л CO_2 (н. у.) та 1.42 г води.

Спершу Василь розробив схему, що наведена нижче. Але плями від кислоти потрапили на лабораторний журнал, і частину записів втрачено.



Василь звернувся до свого товариша Андрія, щоб він допоміг скласти правильну схему одержання **X**. Але на частину схеми потрапив концентрований розчин лугу.

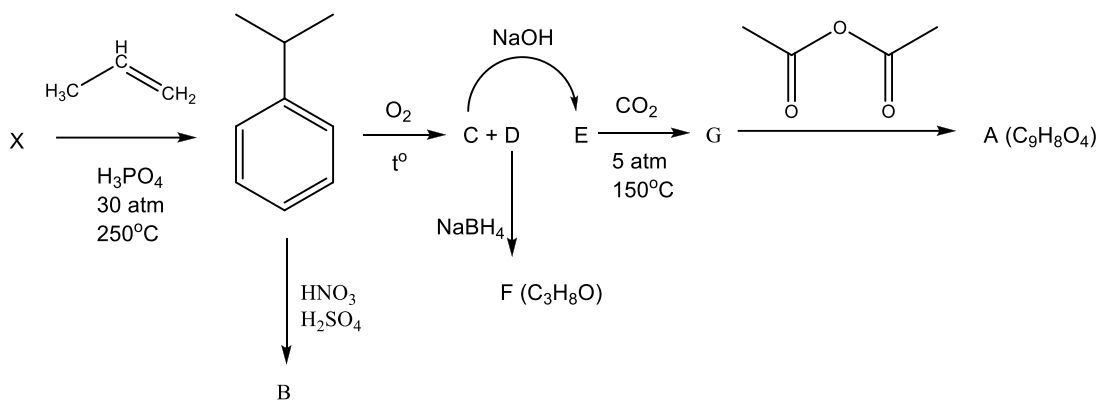


Однак залишились дані про деякі сполуки. За ІЧ-спектроскопією встановлено наявність зв'язку $\text{C}\equiv\text{N}$ у сполуці **F** та наявність зв'язку $\text{O}-\text{H}$ у сполуці **H**. Відомо, що **G** реагує з натрій гідрокарбонатом з виділенням газу, **H** з NaHCO_3 не реагує, однак реагує з натрієм з утворенням іншого газу. Сполука **I** містить 58.4% бромів за масою.

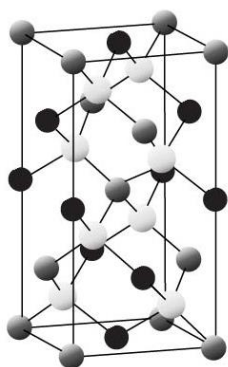
1. Встановіть формулу запланованої сполуки **X**.
2. Відновіть схему Андрія, дайте назви сполукам **D–I**.
3. Відновіть схему Василя і назвіть сполуки **A–C** за номенклатурою IUPAC.
4. Встановіть структуру кінцевого продукту схеми Василя та дайте цій сполуці назву за IUPAC. Яка стадія виявилася помилковою?
5. Розрахуйте кількість Mg_2C_3 , необхідну для одержання 50 г **X**. Врахуйте, що кожна стадія проходить з виходом 80%.

2. Препарат. Фармацевтичний препарат **A** відомий більше 100 років та продовжує використовуватися дотепер. Нижче наведена схема його промислового синтезу, а також деякі реакції проміжних речовин.

1. Наведіть структурні формули усіх зашифрованих речовин. Як називається речовина **A**?
2. Як реагуватимуть сполуки **B** та **C** з бромом у присутності AlBr_3 ? Наведіть схеми та структурні формули продуктів реакцій. Поясніть.
3. Наведіть механізм реакції утворення речовини **B**.
4. Яка речовина — **A** чи **C** — буде сильнішою кислотою? Поясніть.



3. Мінерал. Мінерал **X**, що є одним з основних джерел для одержання металу **A**, складається з трьох хімічних елементів: **A**, **B** та **C**. У його кристалічній структурі, зображеній на рисунку, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = 5.26 \text{ \AA}$, $c = 10.23 \text{ \AA}$, а густина складає 4.31 г/см^3 . На малюнку сірі атоми відповідають елементу **A**, чорні – **B**, білі – **C**.



Кожен атом **B** зв'язаний з чотирма атомами **C**, а кожен атом **C** — з двома атомами **B** та двома атомами **A**.

Відомо, що розчин, утворений при реакції даного мінералу з розбавленою нітратною кислотою, за рахунок наявності катіонів елемента **B** дасть фіолетове забарвлення при взаємодії з розчином саліцилової кислоти, а рН 1 л розчину, в якому розчинили 15 г бінарної сполуки елемента **C** з $pK_{a1} = 6.99$, $pK_{a2} = 12.92$ складає 3.67.

1. Визначте сингонію даного кристалу.
2. Обчисліть молярну масу та формулу кислоти, до якої входить елемент **C**, відповідь підтвердіть розрахунками.
3. Виведіть хімічну формулу мінералу.
4. Розрахуйте координаційне число металу **A**.
5. Запишіть рівняння реакцій, згаданих в умові задачі.

Для мінералів, що структурно еквівалентні **X**, найбільш поширеним є заміщення атому **B** на інші атоми. Деякі варіанти таких сполук в чистому вигляді були ідентифіковані лише в мікроскопічних зразках. Два таких мінерали, які отримані шляхом повного заміщення атому **B**, мають масову частку елемента **C** $w(C) = 32.49\%$ та $w(C) = 26.45\%$.

6. Виведіть формули даних мінералів, відповідь підтвердіть розрахунками.

4. Наночастинки. Мало який сучасний високотехнологічний пристрій обходиться без використання наноматеріалів — матеріалів, що містять дуже малі частинки, тонкі волокна або плівки. Високодисперсний стан речовини приховує багато несподіванок. Зокрема, хімічна активність сполуки виявляється залежною від її ступеня подрібнення. Кількісно це виражається через величину поверхневої енергії $\Delta G_s = \sigma \cdot s$, де σ — це поверхневий натяг, а s — сумарна площа поверхні частинок.

1. Обчисліть загальну площу поверхні 1 граму сульфату кальцію CaSO_4 , подрібненого до частинок радіусом 1 мкм. Вважайте, що всі частинки мають сферичну форму. Густина цієї сполуки дорівнює 2.32 г/см^3 .
2. Знайдіть вільну енергію Гіббса 1 моль CaSO_4 у формі таких частинок у водному середовищі, якщо в неподрібненому стані $\Delta G(\text{CaSO}_4) = -1455.8 \text{ кДж/моль}$. Поверхневий натяг на межі поділу CaSO_4 – вода складає 38 мДж/м^2 .

Довідка: площа поверхні сфери $S = 4\pi r^2$, об'єм кулі $V = 4/3\pi r^3$.

5. Сюрприз у лабораторії. Одного дня, Юний Хімік знайшов в лабораторії колбу з твердою аморфною речовиною **A** червоного кольору, утвореною елементом **X**. Напис на колбі частково стерся, і можна було прочитати лише “Елементарний ...”. О, це саме те, що я шукав! — подумав Юний хімік. Він взяв зразок **A** масою 1.000 г і спалив його в надлишку кисню, в результаті отримав білу речовину **B**. Проте, несподівано, маса **B** склала 1.405 г, а не 2.291 г, як очікував Юний хімік. Але він швидко зрозумів свою помилку і визначив, що розчин 0.3461 г **A** в 20.00 г бензену замерзає за температури на 0.140°C нижче, ніж чистий бензен.

Юний Хімік також встановив, що **B** розчиняється у надлишку водного розчину натрій гідроксиду з утворенням солі **B**, а також взаємодіє з бінарною речовиною **Г** ($w(O) = 94.07\%$) з утворенням кислоти **Д**, яка здатна розчинити метал **Є** жовтого кольору з утворенням солі **Ж** ($w(O) = 23.33\%$) жовтого кольору і кислоти **З**. Остання розкладається при нагріванні з утворенням **Б**.

1. Визначте елемент **X**.
2. Вкажіть, з якою речовиною сплутав Юний хімік **A**? Відповідь підтвердіть розрахунком.
3. Визначте молекулярну формулу **A**. Дисоціацією і можливими рівновагами в розчині знехтуйте.
4. Визначте речовини **Б–З**.
5. Запишіть рівняння всіх згаданих в умові задачі реакцій
6. Наведіть ще два різні рівняння реакції, що дозволяють розчинити метал **Є**.

Довідка: кріоскопічна стала бензену складає $K_{\text{cryo}} = 5.12 \text{ K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. Зміна температури замерзання розчину $\Delta T = K_{\text{cryo}} \cdot n / m$, де K_{cryo} — кріоскопічна стала розчинника ($\text{K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$), n — кількість розчиненої речовини (моль), m — маса розчинника (кг).

6. Рівновага. Відомо, що при нагріванні будь-яка складна речовина починає поступово розкладатися. Повнота цього процесу залежить від температури: чим вона вища, тим повніше. 0.774 г води помістили в замкнений вакуумований реактор об'ємом 1 м^3 та нагріли до 2000°C. В результаті утворена водяна пара частково розклалася на водень та кисень, і тиск утвореної газової суміші склав 1154 Па.

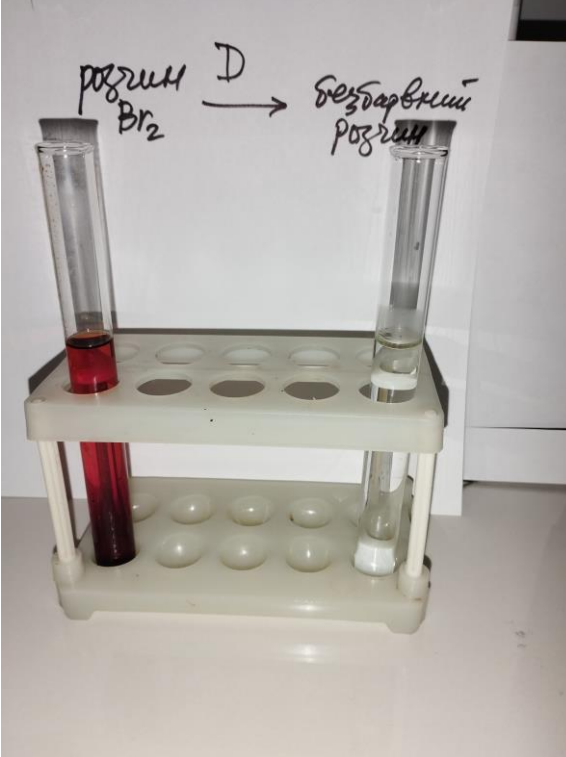
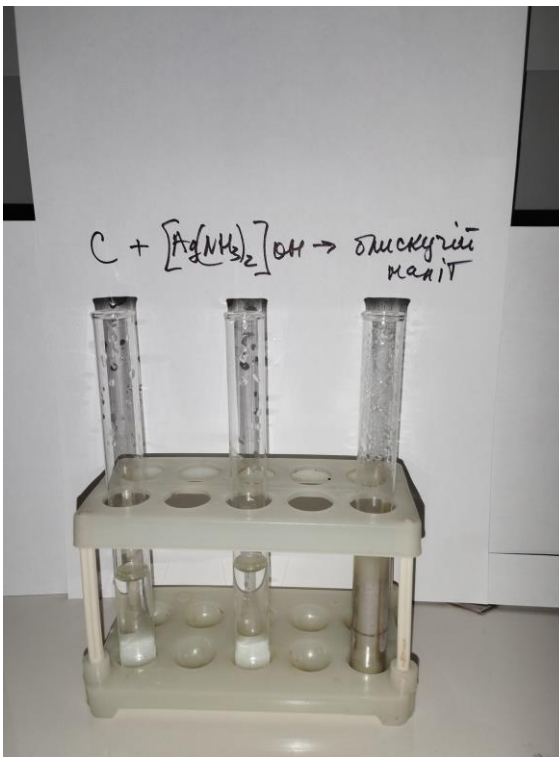
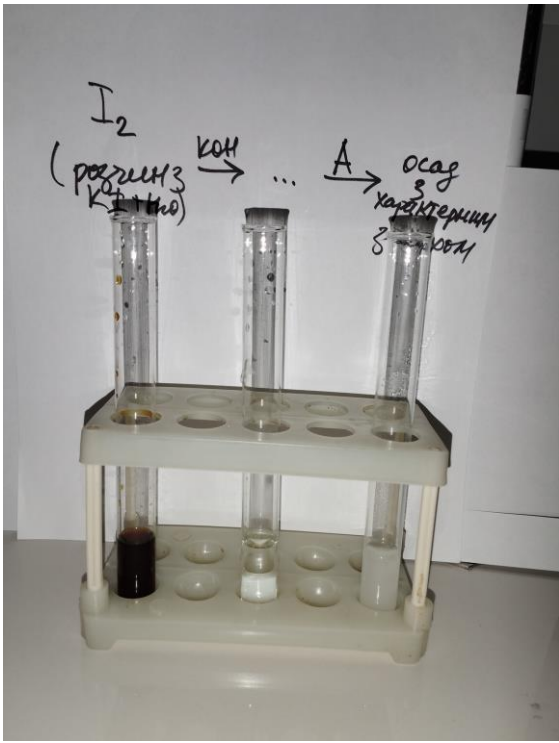
1. Обчисліть парціальні тиски компонентів суміші.
2. Визначте ступінь дисоціації пари в даних умовах.
3. Знайдіть константу рівноваги K_p реакції за цієї температури.

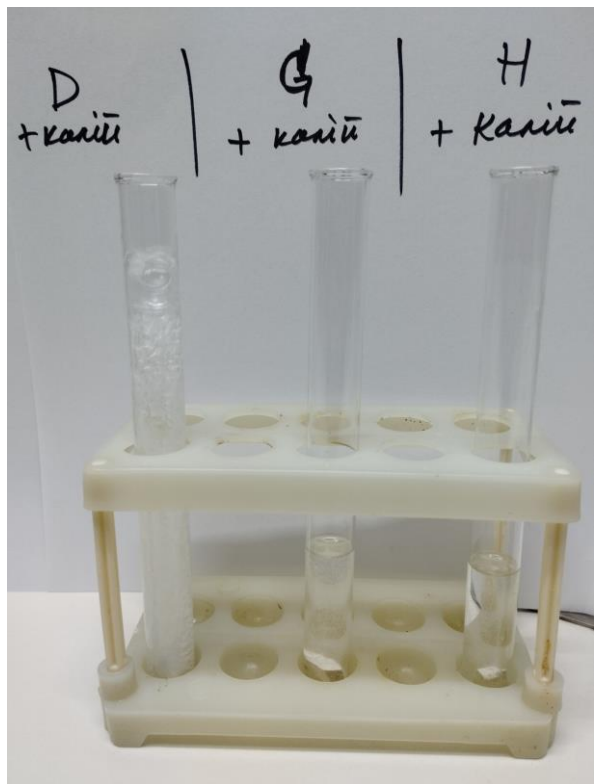
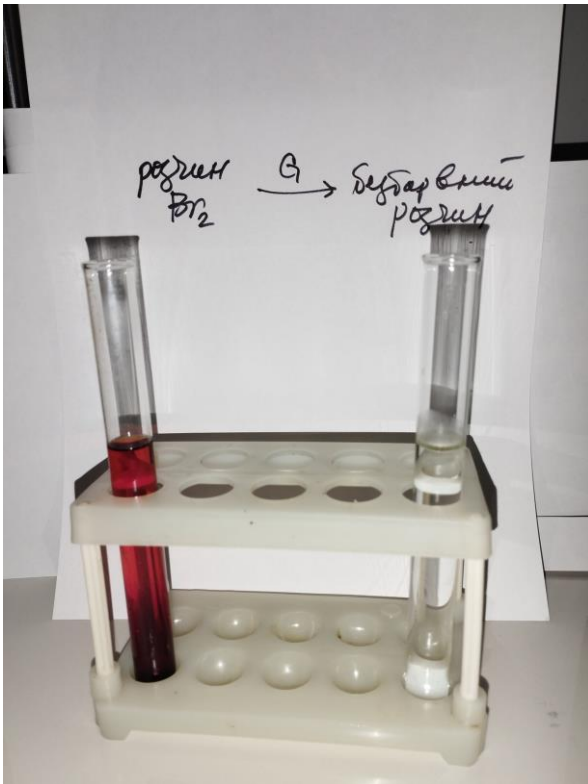
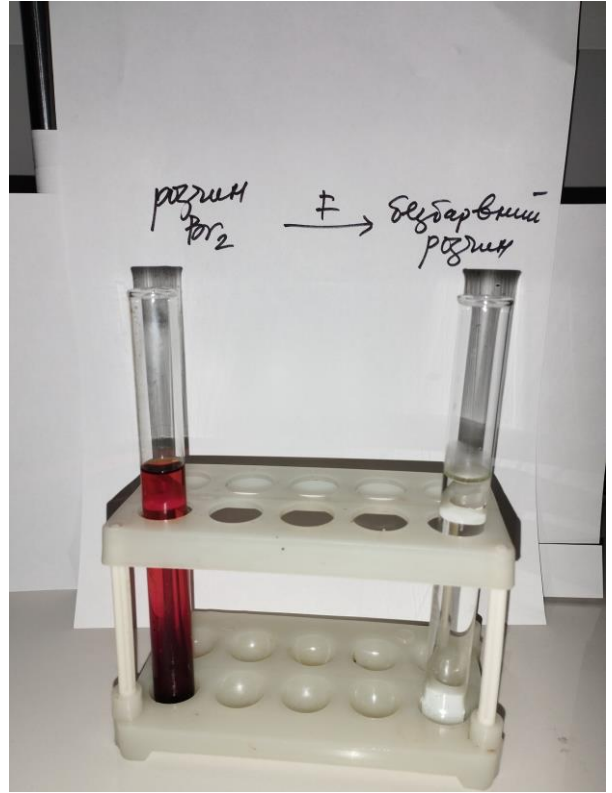
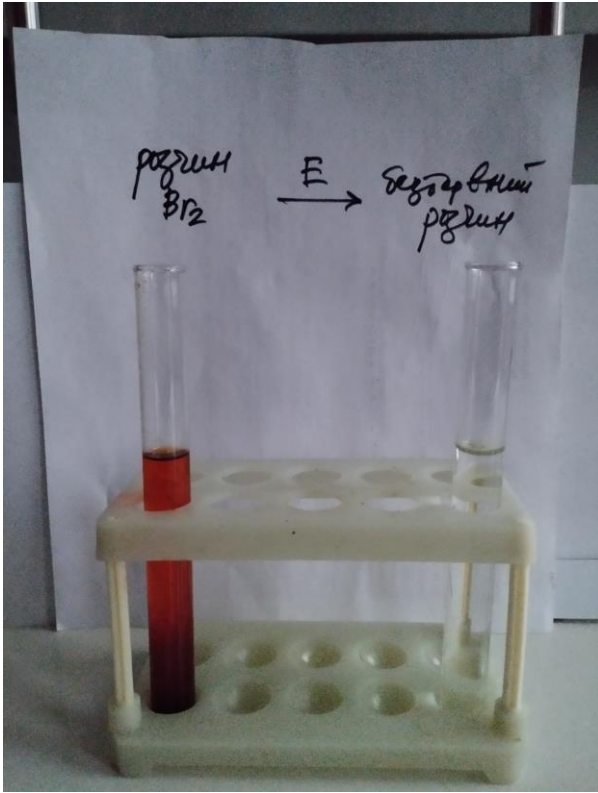
7. Завдання експериментального туру. Якісні реакції. Ізмери **A–I** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) – безбарвні рідини. Якщо узяти розчин йоду, додати до нього KOH , а потім додати речовину **A**, то утворюється жовтуватий осад з характерним запахом. Речовини **B** та **C** реагують з аміачним розчином AgOH з утворенням блискучого нальоту. Речовини **D–G** знебарвлюють розчин бромю. Сполуки **D**, **G** та **H** реагують з металічним калієм з виділенням водню, а молекули **H** та **I** містять цикл. Відомо, що:

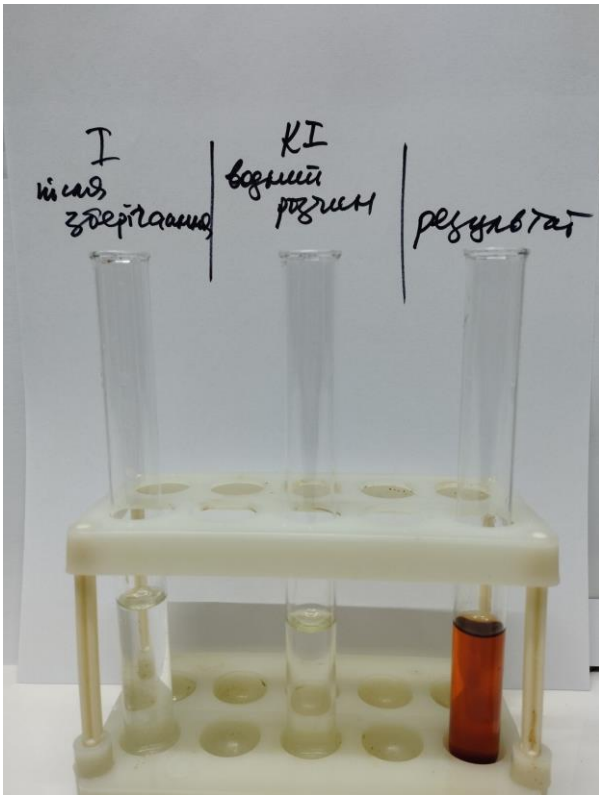
- молекули **B**, **D**, **E**, **F** лінійні;
- якщо у складі молекул цих сполук є подвійні $\text{C}=\text{C}$ -зв'язки, то вони розташовані у кінці ланцюгу;
- молекула **G** містить метильну групу, а **H** – ні, тоді як молекула **F** містить етильну групу;
- **A** та **I** є відомими розчинниками, причому **I** при тривалому зберіганні у присутності повітря та світла утворює небезпечні речовини, які при додаванні розчину KI викликають появу специфічного забарвлення.

1. Визначте усі речовини, наведіть їхні структурні формули.
2. Запишіть рівняння усіх згаданих реакцій.

Фотографії процесів, про які йде мова, додаються.







11 клас. Розв'язки

1. Проста схема. На перший погляд.

$$1. M(\text{X}) = 3.93 \cdot 29 \text{ г/моль} = 114 \text{ г/моль}$$

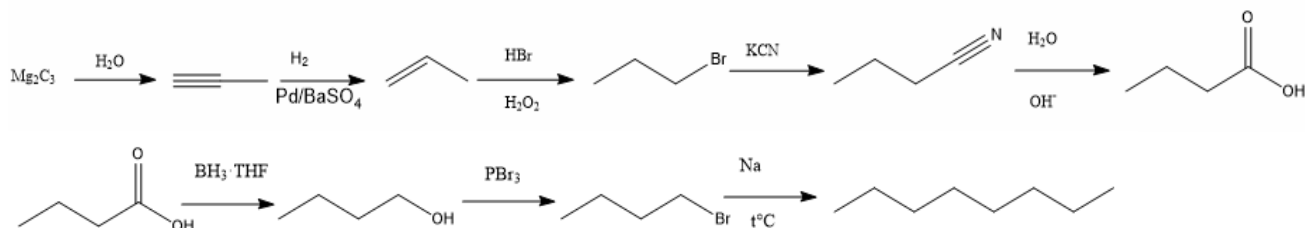
X це алкан $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

$$114 = 12n + 2n + 2 = 14n + 2$$

$$n = 8$$

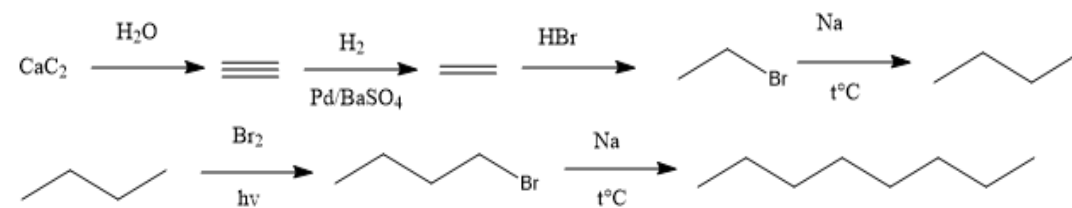
Тож речовина **X** — *n*-октан C_8H_{18} .

2. Повна схема синтезу Андрія наведена нижче:



D — пропін, **E** — пропен, **F** — бутаннітрил, **G** — бутанова кислота, **H** — бутан-1-ол, **I** — 1-бромбутан.

3. Повна схема синтезу Василя наведена нижче:

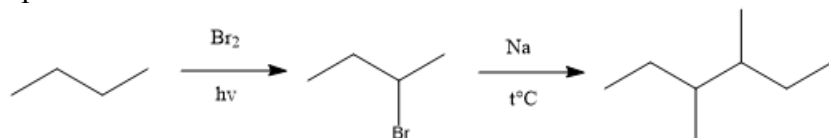


A — етен

B — брометан

C — 1-бромбутан

4. У молекулі бутану заміщення відбувається з утворенням 2-бромбутану через вищу стабільність вторинного радикалу у порівнянні з первинним. А з 2-бромбутану в реакції Вюрца утворюється 3,4-диметилгексан (з низьким виходом). Тому у схемі Василя неправильно є п'ята стадія.



5.

$$n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = \frac{m(\text{C}_8\text{H}_{18})}{M(\text{C}_8\text{H}_{18})} = \frac{50}{114} = 0.439 \text{ моль}$$

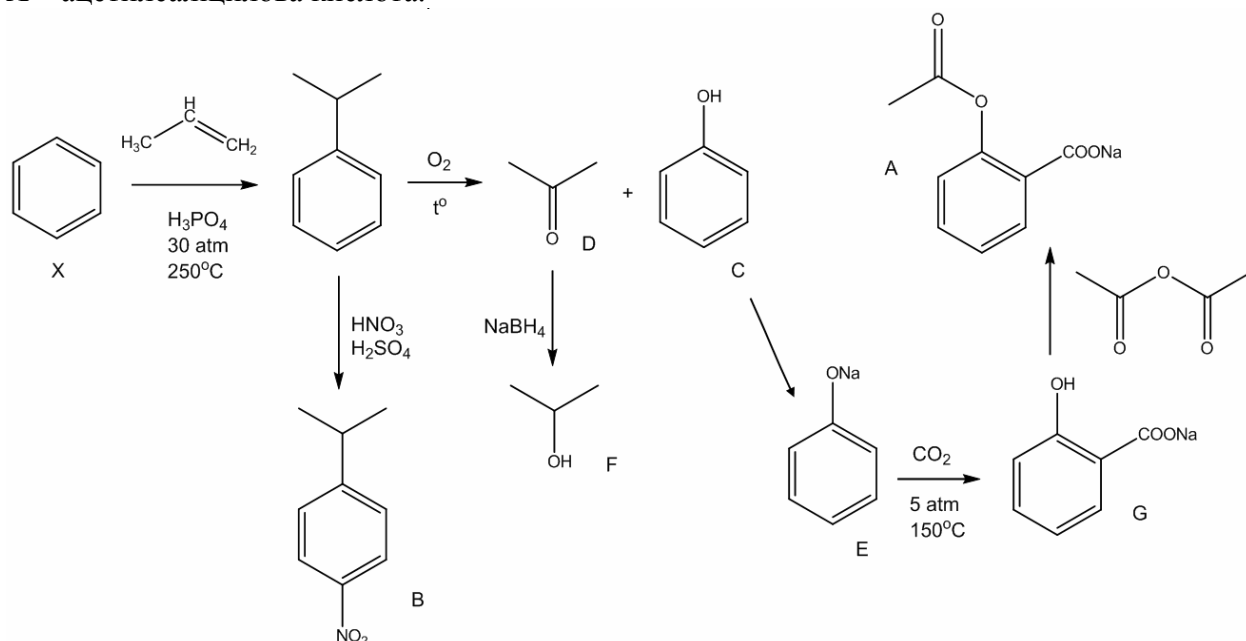
$n_{\text{теор}}(\text{Mg}_2\text{C}_3) = 2n(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 0.878 \text{ моль}$ - для реакції Вюрца потрібно 2 еквіваленти вихідної речовини, в інших реакціях - 1 еквівалент.

$$n_{\text{практ}}(\text{Mg}_2\text{C}_3) = \frac{n_{\text{теор}}(\text{Mg}_2\text{C}_3)}{(0.8)^8} = 5.233 \text{ моль}$$

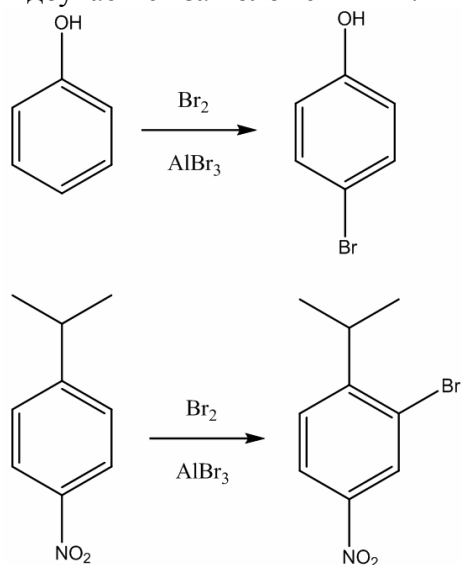
$$m_{\text{практ}}(\text{Mg}_2\text{C}_3) = n_{\text{практ}}(\text{Mg}_2\text{C}_3) \cdot M(\text{Mg}_2\text{C}_3) = 439.572 \text{ г}$$

2. Препарат.

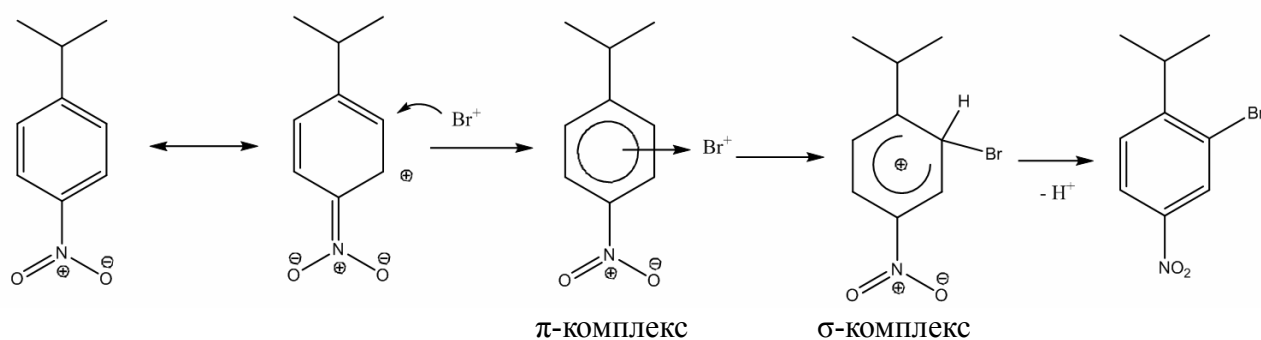
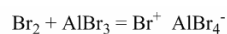
1. А – ацетилсаліцилова кислота.



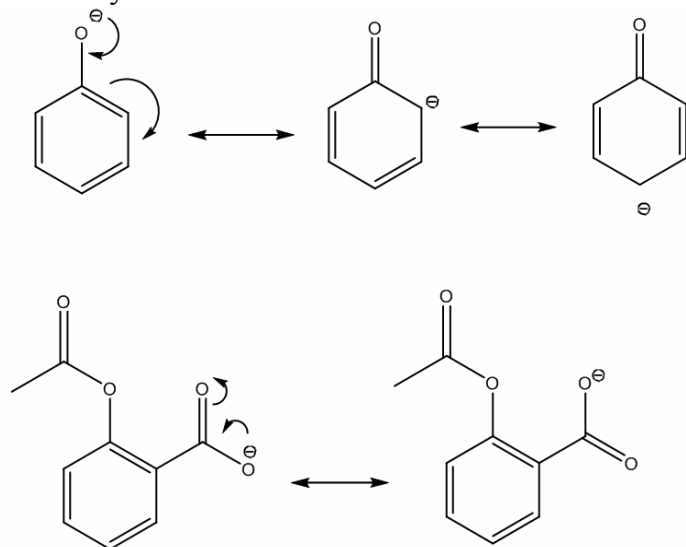
2. Реакція – ароматичне електрофільне заміщення. OH-група має сильний +M-ефект та слабкий –I-ефект (замісник I роду), тому у молекулі фенолу заміщення відбувається за *n*-положенням. Ізо-пропільна група має +I-ефект (замісник I роду), а NO_2 -група – сильні –M- та –I-ефекти (замісник II роду). Внаслідок узгодженої орієнтації заміщення відбувається за положенням 2.



3.

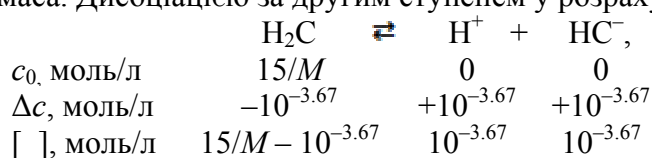


4. Ацетилсаліцилова кислота (А) є сильнішою кислотою у порівнянні з фенолом (С). Це пояснюється більшою стабільністю відповідного її аніону у порівнянні з фенолятом за рахунок наявності у складі карбоксилат-іону більш акцепторного за М-ефектом атома кисню:



3. Мінерал.

- Даним значенням кутів α , β , γ та співвідношенню між сторонами комірки a , b , c відповідає тетрагональна сингонія.
- Так як в умові дано дві константи кислотності, припустимо, що невідома сполука — двохосновна кислота з початковою концентрацією $c_0 = (15/M)$ моль/л, де M — її молярна маса. Дисоціацією за другим ступенем у розрахунку знехтуємо, оскільки $K_{a2} \ll K_{a1}$.



$$\frac{(10^{-3.67})^2}{15/M - 10^{-3.67}} = 10^{-6.99}$$

$M = 34$ г/моль, що відповідає H_2S .

$$3. \quad N(\text{A}) = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 2 + 1 = 4$$

$$N(\text{B}) = \frac{1}{4} \cdot 4 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$$

$N(\text{C}) = 8$, тож маємо $\text{A}_4\text{B}_4\text{C}_8 = (\text{ABC}_2)_4$, відповідно число формульних одиниць $N = 4$.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{a \cdot b \cdot c} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c}$$

$$M = \frac{4.31 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 5.26^2 \cdot 10.23 \cdot 10^{-24}}{4} = 183.6 \text{ г/моль}$$

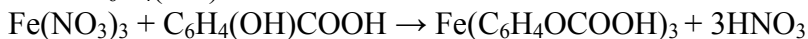
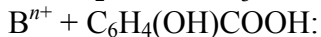
Елемент С — S, а реакція з саліциловою кислотою свідчить, що В — Fe, тоді $M(\text{A}) = 183.6 - 32.07 \cdot 2 - 55.85 = 63.6$, тому А — Cu.

Отже, формула мінералу — CuFeS_2 .

4. За правилом електростатичної валентності:

$$2 = \frac{1 \cdot 2}{\text{КЧ}(\text{A})} + \frac{3 \cdot 2}{4} \Rightarrow \text{КЧ}(\text{A}) = 4$$

5. $X + \text{HNO}_3$:



6. Нехай атоми Fe заміщаються на атоми елемента **Y**, тоді

$$w(\text{C}) = 32.49\% \Rightarrow M(\text{Y}) = \frac{32.07 \cdot 2}{0.3249} - 32.07 \cdot 2 - 63.55 = 69.72 \text{ г/моль, що відповідає Ga.}$$

Маємо мінерал **CuGaS₂**.

Нехай атоми Fe заміщаються на атоми елемента **Z**, тоді

$$w(\text{C}) = 26.45\% \Rightarrow M(\text{Y}) = \frac{32.07 \cdot 2}{0.2645} - 32.07 \cdot 2 - 63.55 = 114.81 \text{ г/моль, що відповідає In.}$$

Маємо мінерал **CuInS₂**.

4. Наночастинки.

1. Спершу розрахуємо об'єм, масу і площу поверхні однієї частинки:

$$V_q = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot 3.14 \cdot (10^{-6} \text{ м})^3 = 4.19 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 = 4.19 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3$$

$$m_q = \rho V_q = 4.19 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot 2.32 \text{ г/см}^3 = 9.72 \cdot 10^{-12} \text{ г}$$

$$S_q = 4\pi r^2 = 4 \cdot 3.14 \cdot (10^{-6} \text{ м})^2 = 1.26 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 = 1.26 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2$$

Далі знайдемо кількість частинок та їхню сумарну площу поверхні:

$$N_q = m / m_q = 1 \text{ г} / 9.72 \cdot 10^{-12} \text{ г} = 1.03 \cdot 10^{11}$$

$$S = N_q S_q = 1.03 \cdot 10^{11} \cdot 1.26 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 = 1.3 \text{ м}^2$$

2. Вільна енергія 1 моль високодисперсного CaSO_4 дорівнюватиме вільній енергії 1 моль неподрібненої речовини плюс надлишкова поверхнева енергія. Площу поверхні 1 моль подрібненого CaSO_4 (не 1 моль частинок!) можемо знайти за пропорцією:

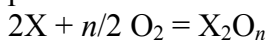
$$\begin{array}{l} 1 \text{ г} \quad \quad \quad \text{—} \quad 1.3 \text{ м}^2 \\ 136.14 \text{ г} \quad \text{—} \quad s \text{ м}^2 \end{array}$$

$$s = 136.14 \text{ г} / 1 \text{ г} \cdot 1.3 \text{ м}^2 = 177.98 \text{ м}^2 \text{ (для 1 моль речовини)}$$

$$\begin{aligned} \Delta G(\text{CaSO}_4 \text{ високодисперсний}) &= \Delta G(\text{CaSO}_4) + \Delta G_s = \Delta G(\text{CaSO}_4) + \sigma \cdot s = -1455.8 \text{ кДж/моль} + \\ &+ (10^{-6} \cdot 38) \text{ кДж/м}^2 \cdot 177.98 \text{ м}^2/\text{моль} = -1455.8 \text{ кДж/моль} + 0.0068 \text{ кДж/моль} = -1455.8068 \\ &\text{кДж/моль.} \end{aligned}$$

5. Сюрприз у лабораторії.

1. Припустимо, що згорання **A** призводить до утворення оксиду X_2O_n відповідно до рівняння



Тоді

$$\frac{m(\text{X})}{2M(\text{X})} = \frac{m(\text{X}_2\text{O}_n)}{2M(\text{X}) + 16n} \Rightarrow M(\text{X}) = \frac{8n \cdot m(\text{X})}{m(\text{X}_2\text{O}_n) - m(\text{X})}$$

Таким чином, шляхом перебору n ми можемо визначити елемент **X**:

n	$M(\text{X}), \text{ г/моль}$	n	$M(\text{X}), \text{ г/моль}$
1	19.75	5	98.77
2	39.51	6	118.52 — Sn?
3	59.25	7	138.27
4	79.01 — Se	8	177.78

Отже, мова йде про червону алотропну модифікацію селену: **X** — Se.

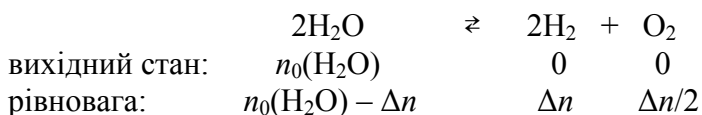
2. За допомогою аналогічного розрахунку можна визначити, що хімік очікував отримати P_2O_5 , а, отже, сплутав **X** з червоним фосфором.

n	$M(X)$, г/моль	n	$M(X)$, г/моль
1	6.20	5	30.98 (P)
2	12.39	6	37.18
3	18.59	7	43.37
4	24.78 (Mg?)	8	49.57

3. За допомогою рівняння для криоскопії, знаходимо, що
 $n(A) = \Delta T \cdot m / K_{\text{cryo}} = 0.140 \cdot 0.020 / 5.12 = 5.47 \cdot 10^{-4}$ моль
 Тоді $M(A) = 0.3461 / (5.47 \cdot 10^{-4}) = 632.87$ г/моль
 Якщо представити формулу **A** як Se_x , то $x = 632.87 / 78.96 = 8$. Отже, **A** — це Se_8 .
4. **B** — SeO_2 ; **B** — Na_2SeO_3 ; **Г** — H_2O_2 ; **Д** — H_2SeO_4 ; **Є** — Au; **Ж** — $Au_2(SeO_4)_3$; **З** — H_2SeO_3 .
5. $Se + O_2 = SeO_2$
 $SeO_2 + 2NaOH = Na_2SeO_3 + H_2O$
 $SeO_2 + H_2O_2 = H_2SeO_4$
 $6H_2SeO_4 + 2Au = Au_2(SeO_4)_3 + 3H_2SeO_3 + 3H_2O$
 $H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$
6. $Au + 4HCl + HNO_3 = H[AuCl_4] + 2H_2O + NO$
 $4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$

6. Рівновага.

1. Запишемо реакцію розкладання водяної пари та складемо схему зміни кількості речовин:



Знайдемо початкову кількість води та рівноважні кількості учасників реакції:

$$n_0(H_2O) = 0.774 \text{ г} / 18 \text{ г/моль} = 0.043 \text{ моль}$$

$$n(\text{суміш}) = pV/RT = 1154 \text{ Па} \cdot 1 \text{ м}^3 / (8.31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 2773 \text{ К)} = 0.061 \text{ моль}$$

Водночас

$$n(\text{суміш}) = n(H_2O) + n(H_2) + n(O_2) = n_0(H_2O) + \Delta n/2$$

$$\Delta n = 2 \cdot (n(\text{суміш}) - n_0(H_2O)) = 2 \cdot (0.061 - 0.043) = 0.036 \text{ моль}$$

$$n(H_2) = \Delta n = 0.036 \text{ моль}$$

$$n(O_2) = \Delta n/2 = 0.018 \text{ моль}$$

$$n(H_2O) = n_0(H_2O) - \Delta n = 0.007 \text{ моль}$$

Парціальний тиск кожного газу легко знайти як добуток його мольної частки на тиск суміші:

$$p(H_2) = n(H_2) / n(\text{суміш}) \cdot p(\text{суміш}) = 0.036 \text{ моль} / 0.061 \text{ моль} \cdot 1154 \text{ Па} = 681.05 \text{ Па}$$

$$p(O_2) = 0.018 \text{ моль} / 0.061 \text{ моль} \cdot 1154 \text{ Па} = 340.5 \text{ Па}$$

$$p(H_2O) = 0.007 \text{ моль} / 0.061 \text{ моль} \cdot 1154 \text{ Па} = 132.4 \text{ Па}$$

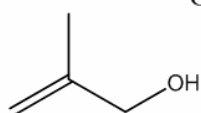
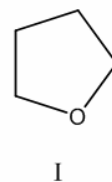
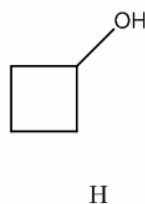
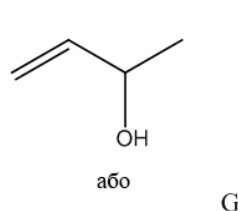
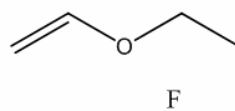
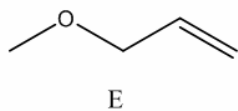
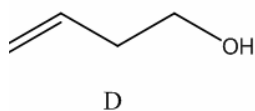
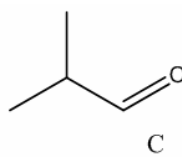
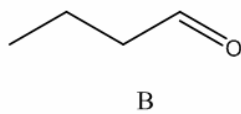
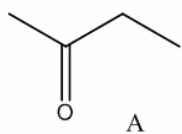
2. $\alpha = \Delta n / n_0 = 0.036 \text{ моль} / 0.043 \text{ моль} = 0.837$

3. $K_p = p(H_2)^2 p(O_2) / p(H_2O)^2 = 9008.1 \text{ Па}$.

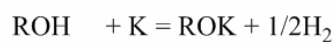
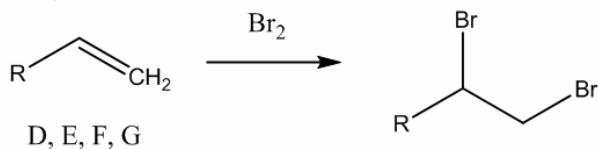
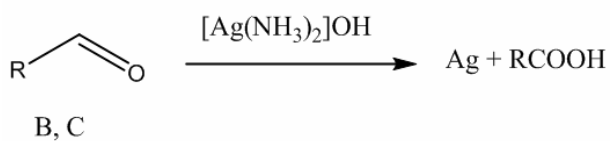
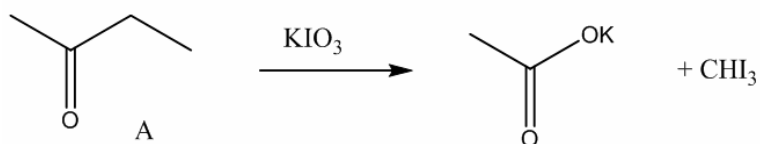
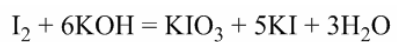
Для реакції розкладання води у вигляді $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$ $K_p = \sqrt{9008.1 \text{ Па}} = 95 \text{ Па}^{1/2}$.

7. Завдання експериментального туру. Якісні реакції.

1.



2.



D, G, H

3. Тетрагідрофуран (I) утворює на повітрі пероксиди, які викликають утворення йоду у розчині KI:

