

11 класс

Все задачи по 20 баллов

Задача 1

Вариант 1. Предложите двухстадийный способ получения соединения **B** из толуола. Расшифруйте структуру вещества **C** и условия его образования из **B**.

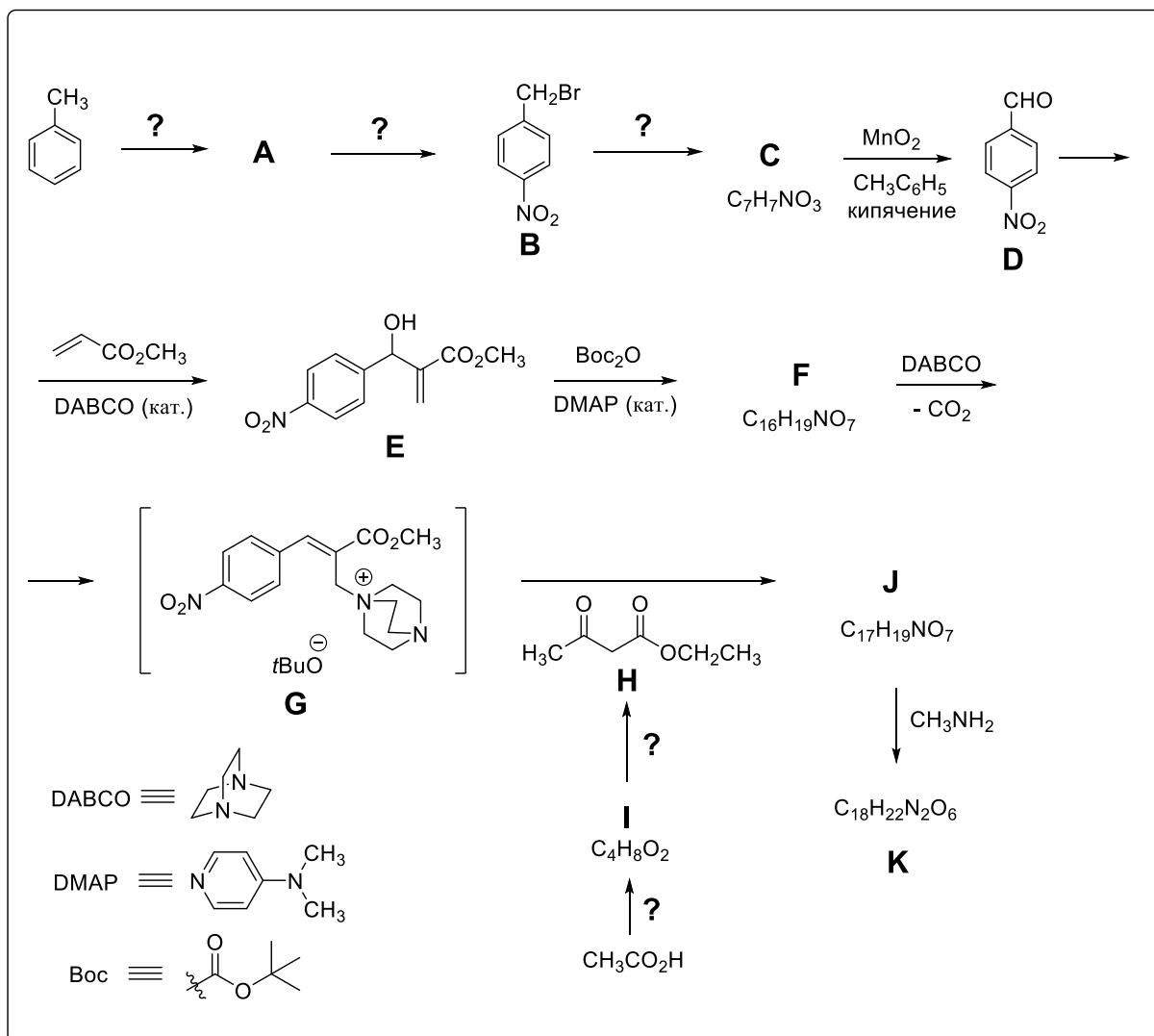
Реакция получения **E** из **D** (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и Хиллманом. Предложите механизм протекания этой реакции и структуру интермедиата, образующегося при взаимодействии метилакрилата с DABCO.

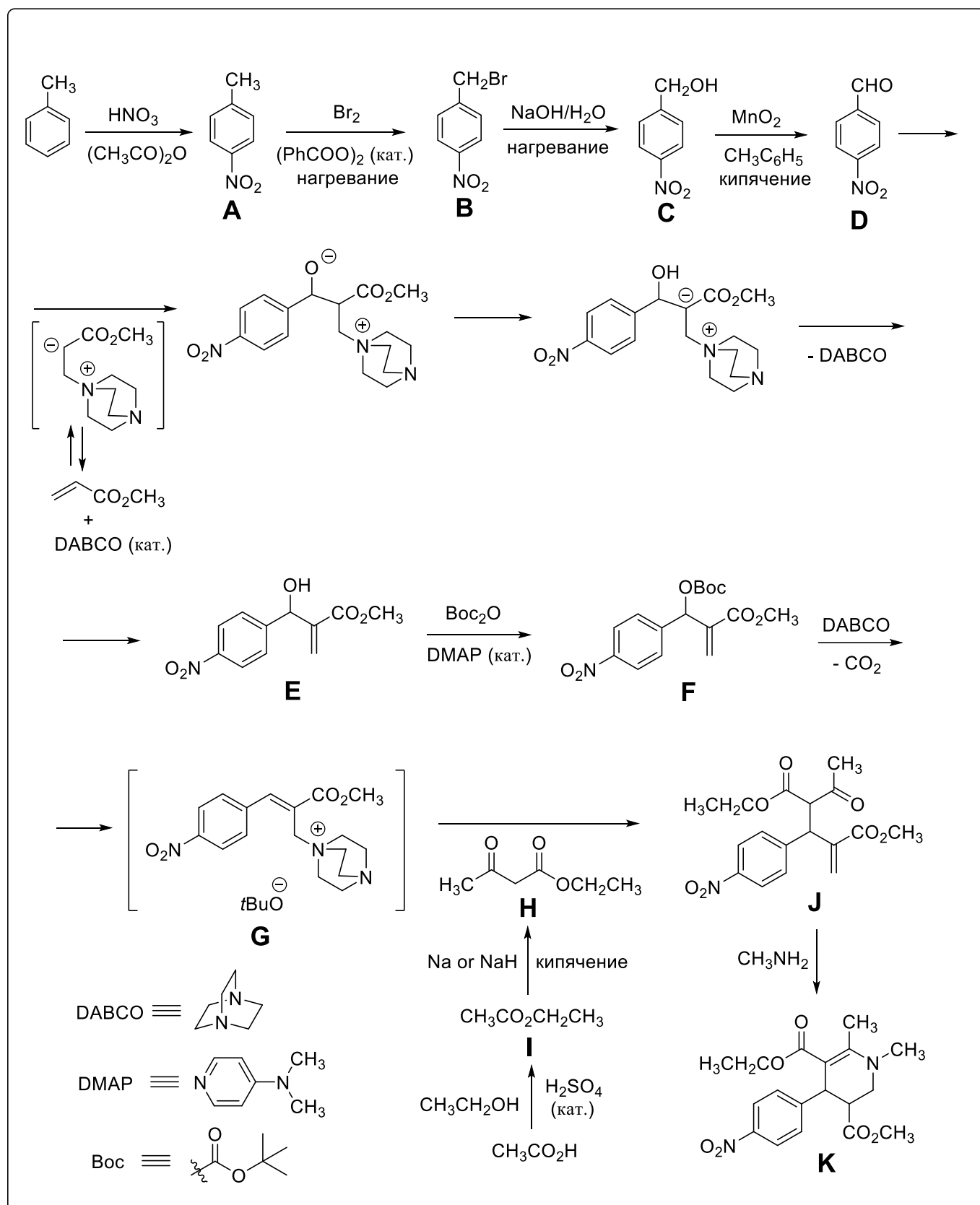
Расшифруйте структуру **F**.

Предложите условия получения соединения **H** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **I**.

Расшифруйте структуру **J** продукта реакции промежуточного соединения **G**, образующегося при действии DABCO на соединение **F**, с соединением **H**.

Какое гетероциклическое соединение **K** получается при реакции **J** с метиламином?



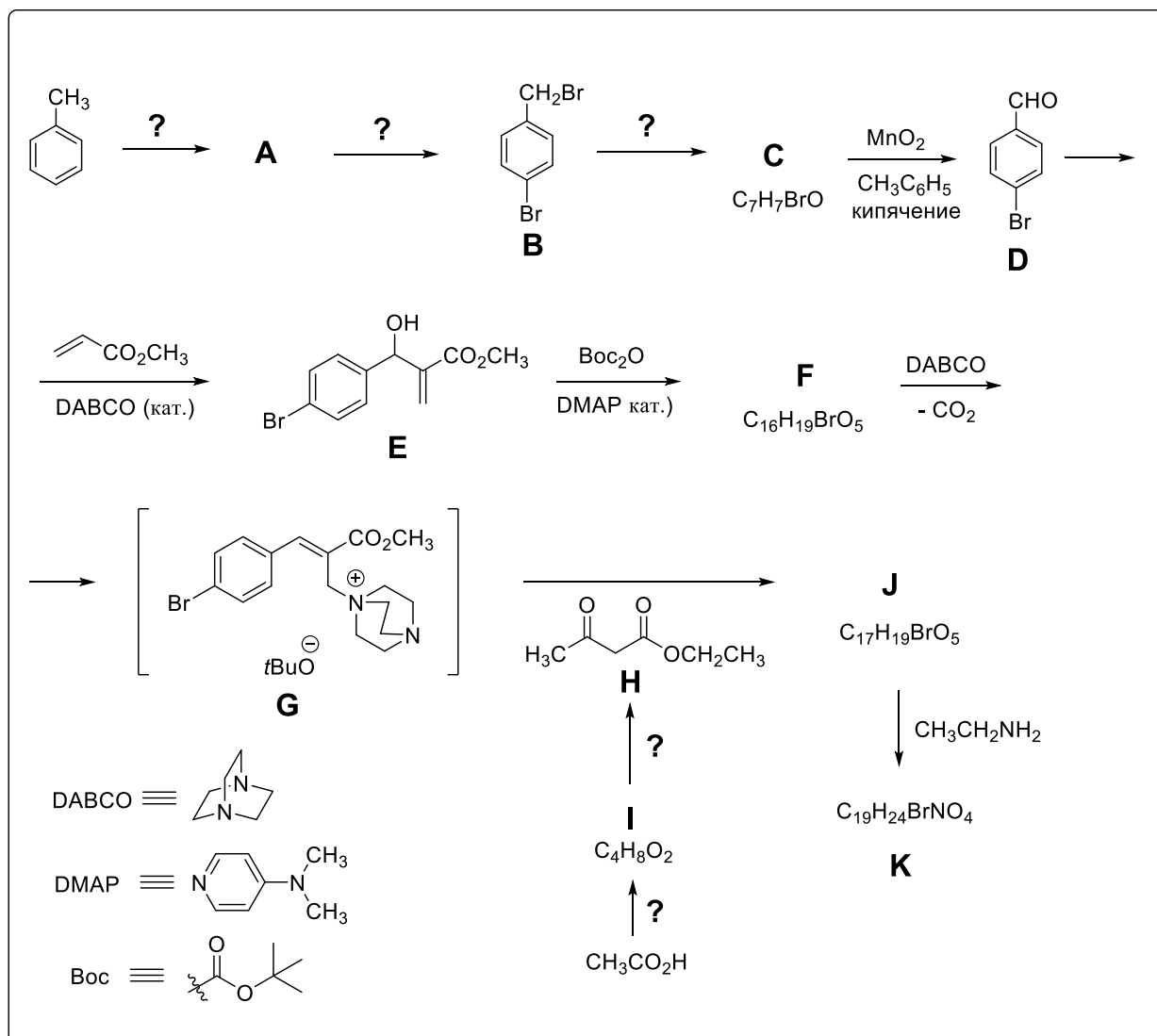


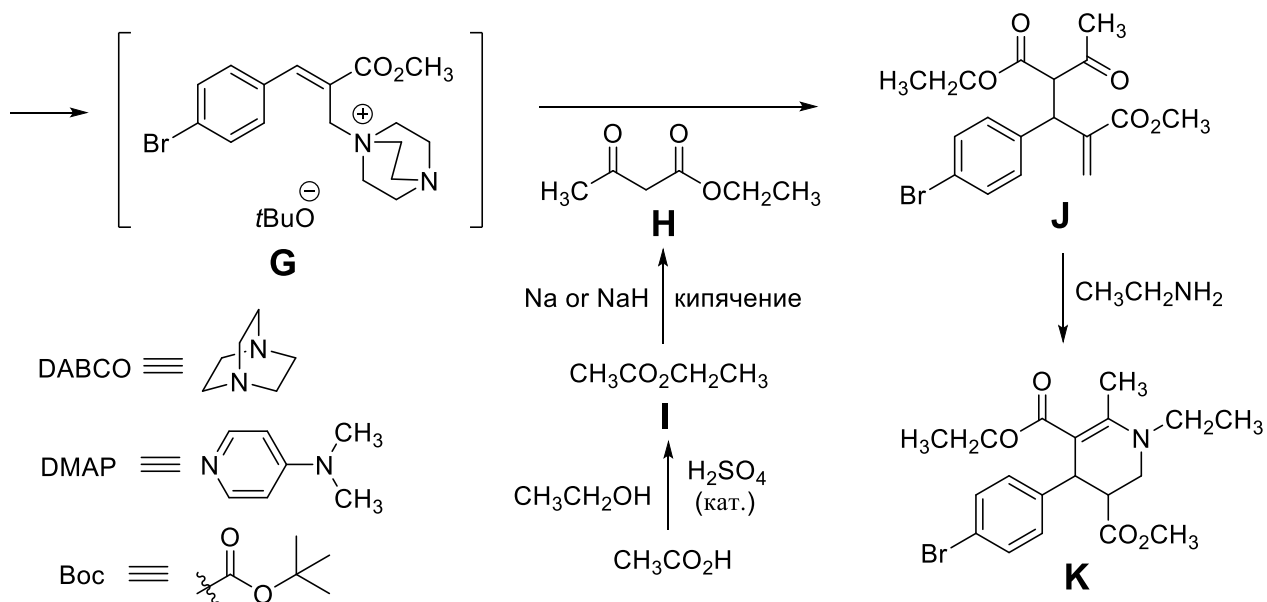
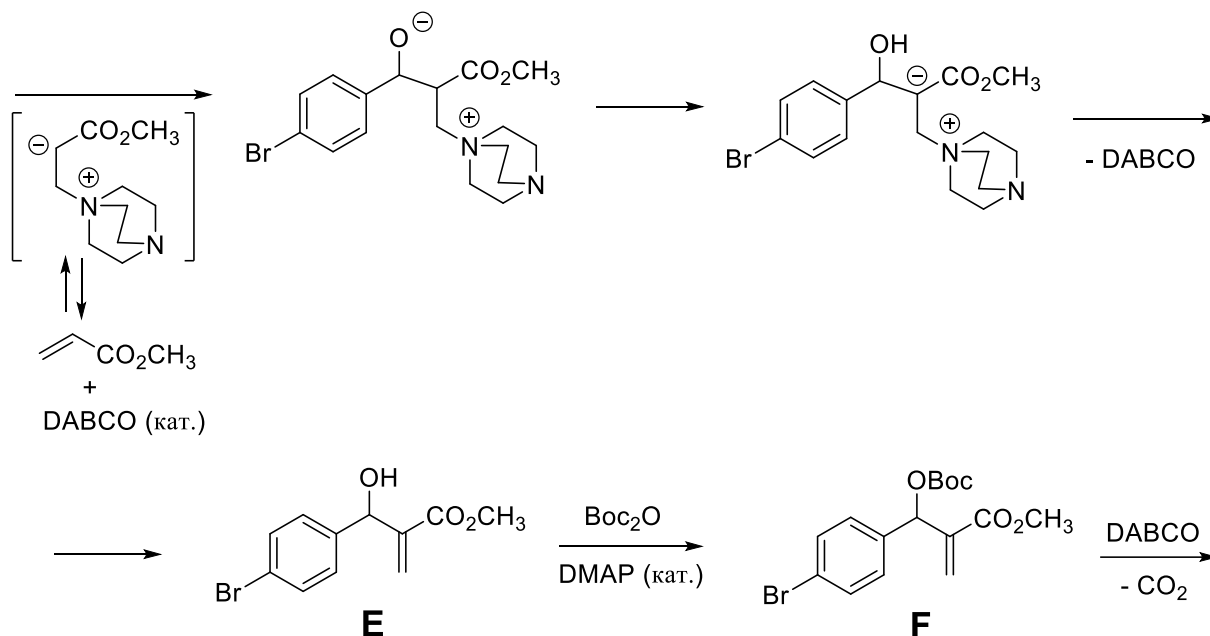
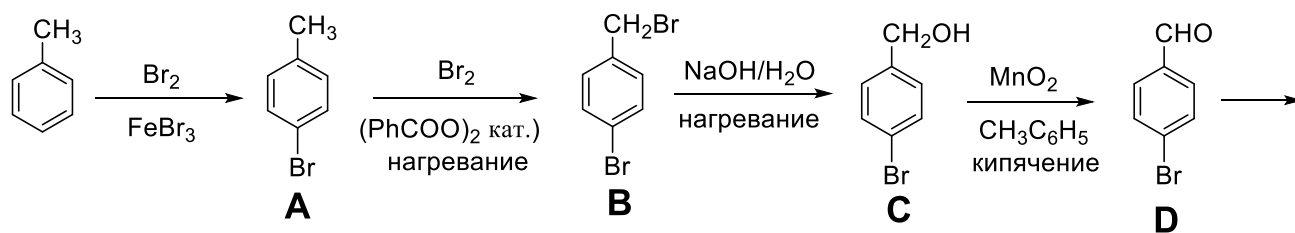
Вариант 2. Предложите двухстадийный способ получения соединения **B** (с указанием условий реакций) из толуола.

Расшифруйте структуру вещества **C** и условия его образования из **B**.

Реакция получения **E** из **D** (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** с этиламином?





Вариант 3. Предложите двухстадийный способ получения соединения **B** (с указанием условий реакций) из толуола.

Расшифруйте структуру вещества **C** и условия его образования из **B**.

Реакция получения **E** из **D** (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и

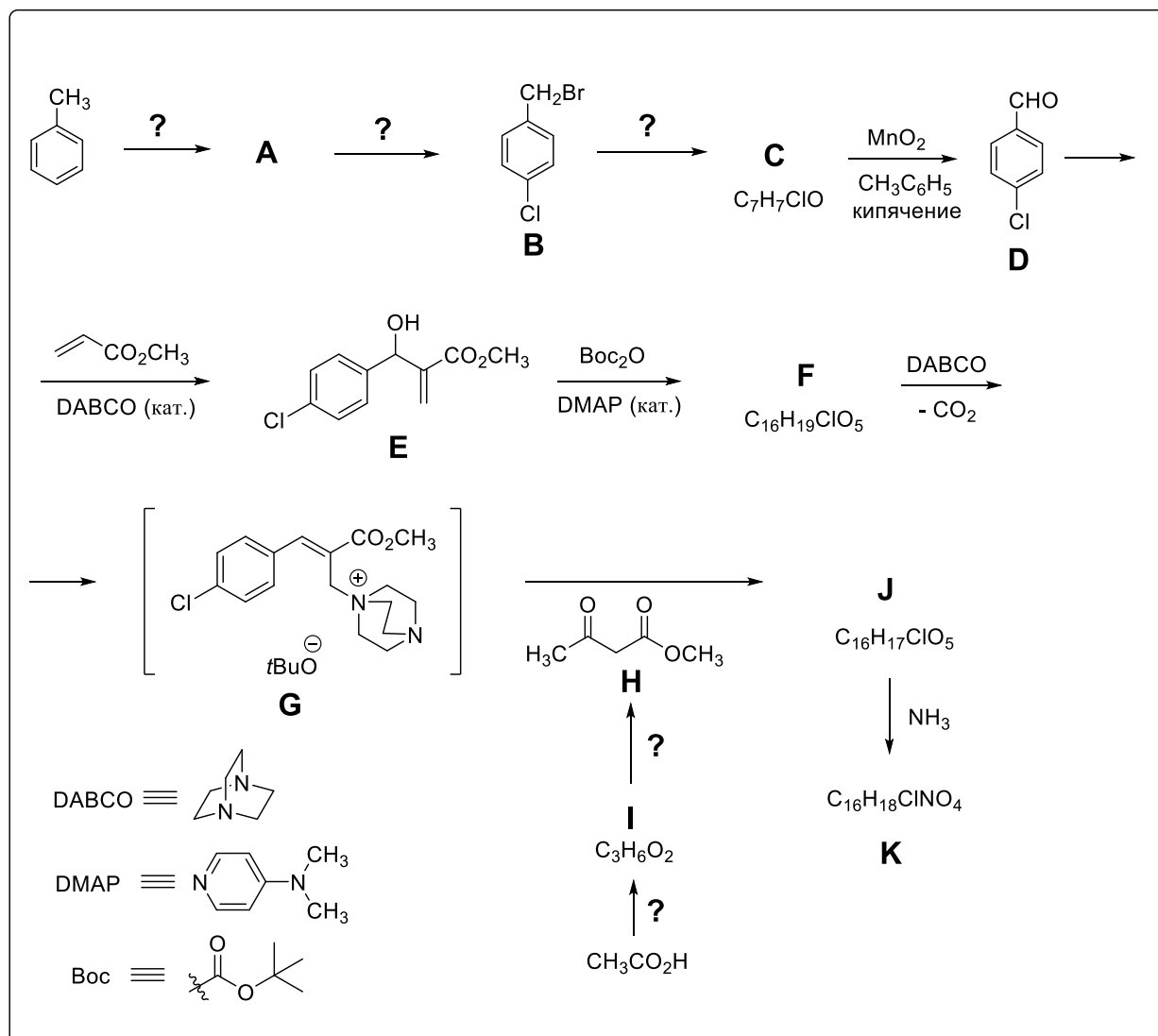
Хиллманом. Предложите механизм протекания этой реакции и структуру интермедиата, образующегося при взаимодействии метилакрилата с DABCO.

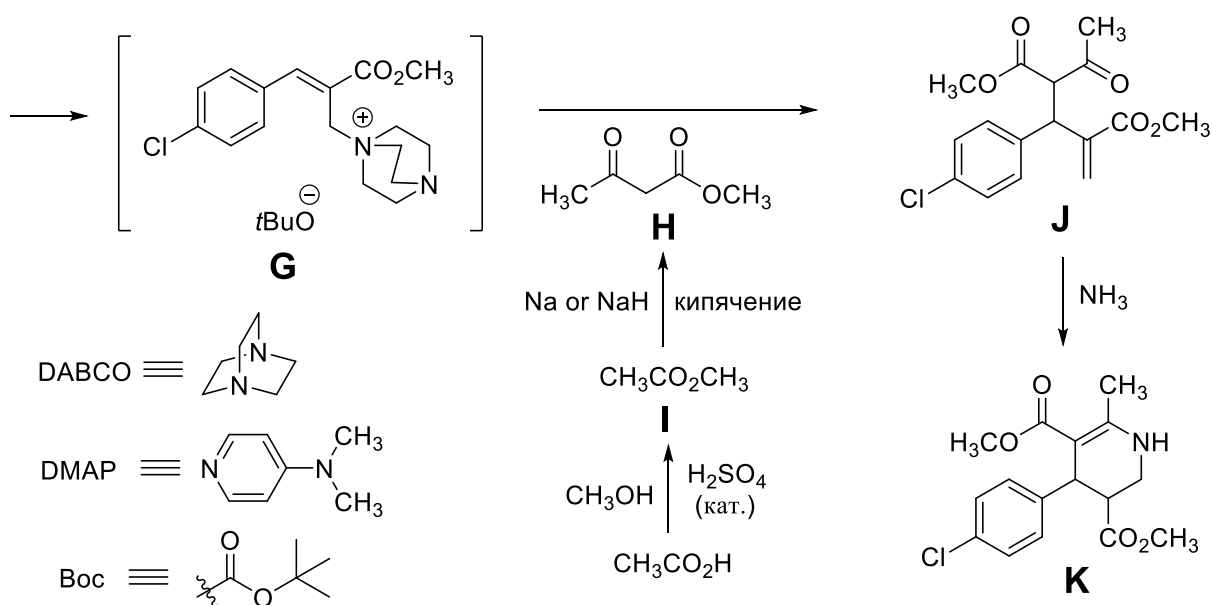
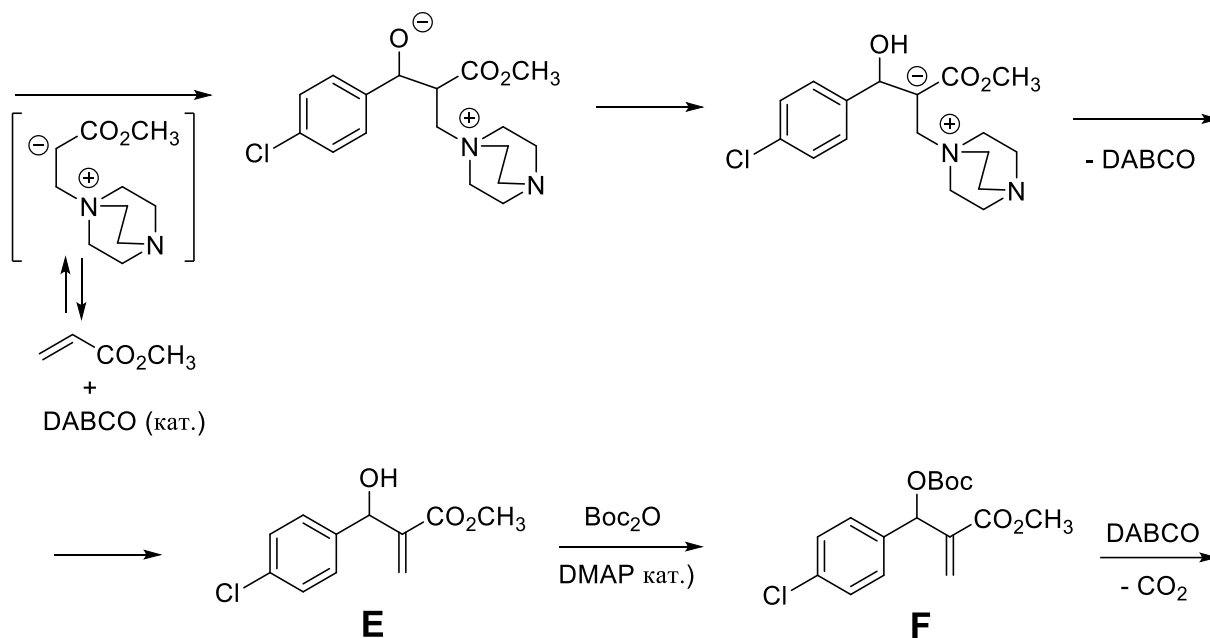
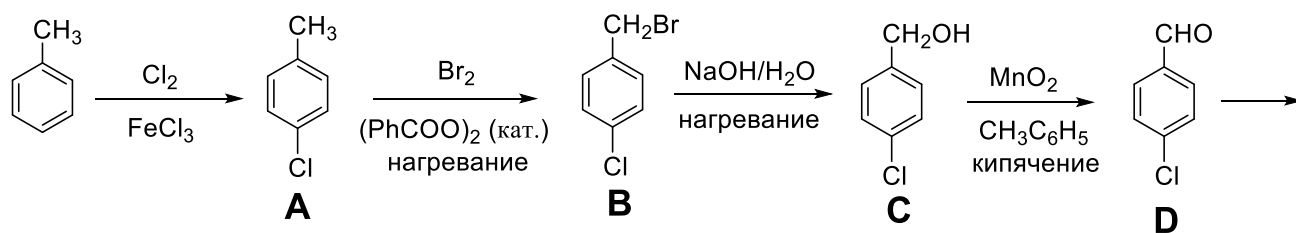
Расшифруйте структуру **F**.

Предложите условия получения соединения **H** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **I**.

Расшифруйте структуру **J** продукта реакции промежуточного соединения **G**, образующегося при действии DABCO на соединение **F**, с соединением **H**.

Какое гетероциклическое соединение **K** получается при реакции **J** с аммиаком?





Задача 2. «Катион- не близнец »

Вариант 1.

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион-близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... хлорид». Массовая доля хлора в этом соединении составляет 28.1%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 102 °С. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного хлорида алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °С и температурой кипения 116 °С. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

Решение

Массовая доля катиона в хлориде позволяет определить его молекулярную массу – 91. При восстановлении исходного хлорида алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость. Очевидно, что две соли – это хлориды алюминия и лития. Поэтому катион присоединяет водород. Поскольку жидкость с водой не смешивается и имеет довольно высокую температуру плавления, то это вероятно какой-то углеводород. Из массовой доли углерода находим его состав – C_7H_8 . Это не может быть толуол, т.к. он не образует катионов. Таким образом, катион присоединил всего один атом водорода. И его состав $C_7H_7^+$ - катион тропилия. Соединение C_7H_8 – продукт восстановления $C_7H_7^+$ - циклогептатриен-1,3,5. При окислении катиона тропилия образуется бензальдегид по реакции:



В водном растворе солей тропилия устанавливается равновесие:



Определяющее кислую среду. Образующееся соединение – дитропилиевый эфир.

Вариант 2.

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... бромид». Массовая доля брома в этом соединении составляет 46.72%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 203 °С. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного бромида алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °С и температурой кипения 116 °С. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

Ответ

Исходная соль C_7H_7Br .

Вариант 3.

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... иодид». Массовая доля йода в этом соединении составляет 58.2%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 136 °С. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного иодида алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °С и температурой кипения 116 °С. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

Ответ

Исходная соль C_7H_7I .

Задача 3. «Цилиндр »

Вариант 1.

Цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В одну часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а во вторую 60 г твердого продукта взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачан. Систему нагрели до 800 К. Определите расстояние от перегородки до оснований цилиндра и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе. Зависимость константы равновесия термического разложения упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К?

Решения

Продукт взаимодействия нашатыря (NH_4Cl) и оловянного масла ($SnCl_4$) – гексахлорстаннат аммония $(NH_4)_2[SnCl_6]$. Из заданной температуры по уравнению находим величину константы равновесия его разложения: 1089. Уравнение реакции разложения:



Все продукты разложения – газообразные. Поэтому парциальное давление тетраоксида олова – это корень пятой степени их $K_p = 4.05$. А общее давление – в 5 раз больше 20.25 атм. В равновесии в цилиндре давления в обеих частях одинаковы. А значит объемы частей относятся друг к другу также как количества молей газообразных веществ. Количество вещества неона нам известно 0,242 моль. Количество молей разложившегося гексахлорстанната можно определить, зная общее давление над ним при данной температуре. Можно составить систему уравнений с 2 неизвестными – числом молей вещества в газовой фазе над гексахлорстаннатом и объемом второй части (Сумма объемов – известная величина). Т.о. количества молей относятся как 3:1 а значит также относятся и объемы. Т.о. перегородка будет находится на расстоянии 7.5 см от левой стенки. Зная число молей в газовой фазе и среднюю молекулярную массу пара (73.54 г/моль) можно вычислить массу вещества перешедшего в газовую фазу (53,4 г). Масса оставшегося гексахлорстанната находится по разнице (6,6 г). Аналогичным образом вычисляется давление для температуры 750К. Перегородка при этом сместится на 1 см влево.

Вариант 2.

Цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В правую часть цилиндра помещен неон, а в левую 60 г твердого продукта

взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачан. Систему нагрели до 800 К. Определите массу неона, помещенного в левую часть и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. Зависимость константы равновесия термического упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К?

Решение обратно предыдущей задаче. Зная отношение объемов можно определить отношение молей веществ и вычислить количество вещества неона в газовой фазе по соотношению объемов. Общее давление над гексахлорстаннатом задается уравнением для константы равновесия.

Вариант 3.

Цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В правую часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а в левую 60 г твердого продукта взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачан. Систему нагрели до некоторой температуры. Определите температуру, до которой нагрели систему и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. Зависимость константы равновесия термического разложения упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К?

Решение обратно предыдущей задаче. Необходимо составить систему из двух уравнений с двумя неизвестными. Одно из которых - температура, а второе давление пара над гексахлорстаннатом, которое связано с константой равновесия.

Задача 4. «Квантовые точки»

Вариант 2.

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы селенида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору

хлорида кадмия добавляют водный раствор селенита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц.

Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при нагревании сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

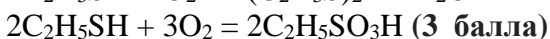
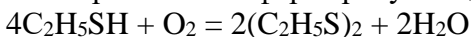
t, °C	10	22	30	40	50	60	70
λ, нм	420	421	421	425	433	440	448
d, нм	2.78	2.78	2.78	2.83	2.90	?	3.03

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза селенида кадмия;
- 2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- 3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °C;
- 4) Как известно, в растворе происходит адсорбция молекул тиола к поверхности наночастиц. Какая доля сорбированных при комнатной температуре молекул будет переходить в раствор при нагревании до 70 °C?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

Решение

1. $\text{CdCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{SeO}_3 = \text{CdSe} + 3\text{Na}_2\text{SeO}_4 + 2\text{NaCl}$ (3 балла)

2. Инертная атмосфера требуется для предотвращения окисления меркаптоэтанола:



3. Из приведенной таблицы следует, что на данном участке зависимость между температурой синтеза, диаметром наночастицы и положением максимума поглощения линейна. Тогда при 60 °C диаметр составляет 2.97 нм (3 балла)

4. Пусть при комнатной температуре синтезировали 100 наночастиц. Их суммарный объем составит $100 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot 1.39^3 = 1,125 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$ (2 балла)

Площадь поверхности $S = 100 \cdot 4\pi \cdot 1.39^2 = 2,428 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ (2 балла)

При 70 °C данный объем соответствует $N = 1.125 \cdot 10^3 / (\frac{4}{3}\pi \cdot 1.5015^3) = 79.3$ частицы (2 балла)

Их суммарная площадь составит $S = 79.3 \cdot 4\pi \cdot 1.5015^2 = 2,247 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ (2 балла).

Следовательно, количество сорбированного тиола уменьшится в 1,09 раза (2 балла)

5. В виде мицелл (1 балл)

Вариант 3.

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц.

Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при нагревании сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

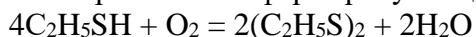
t, °C	10	22	30	40	50	60	70
λ, нм	420	421	421	425	433	440	448
d, нм	3.09	3.09	3.11	3.25	3.40	?	3.67

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида кадмия;
- 2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- 3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °C;
- 4) Как известно, в растворе происходит адсорбция молекул тиола к поверхности наночастиц. Какая доля сорбированных при комнатной температуре молекул будет переходить в раствор при нагревании до 70 °C?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

Решение

1. $\text{CdCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{TeO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CdTe} + 3\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 2\text{NaCl}$ (3 балла, зачитывать и с Na_2TeO_4)

2. Инертная атмосфера требуется для предотвращения окисления меркаптоэтанола:



3. Из приведенной таблицы следует, что на данном участке зависимость между температурой синтеза, диаметром наночастицы и положением максимума поглощения линейна. Тогда при 60 °C диаметр составляет 3.53 нм (2 балла)

4. Пусть при комнатной температуре синтезировали 100 наночастиц. Их суммарный объем составит $100 \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot 1.545^3 = 1,545 \cdot 10^3 \text{ нм}^3$ (2 балла)

Площадь поверхности $S = 100 \cdot 4\pi \cdot 1.545^2 = 3,00 \cdot 10^3 \text{ нм}^2$ (2 балла)

При 70 °C данный объем соответствует $N = 1.545 \cdot 10^3 / (\frac{4}{3}\pi \cdot 1.835^3) = 59.7$ частицы (2 балла)

5. В виде мицелл (1 балл)

Задача 5.

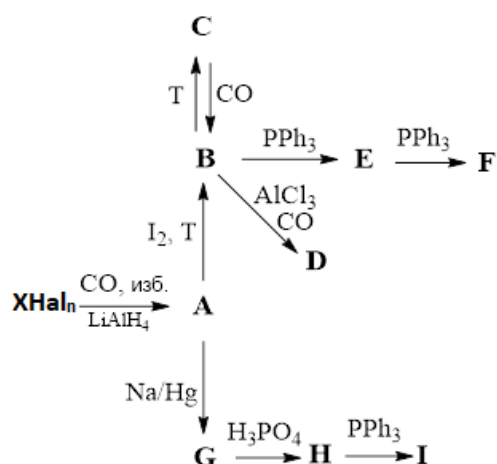
Вариант 1. На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида **X** ($\omega(\text{X}) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии LiAlH_4 образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °C, $\omega(\text{X}) = 28,21\%$), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(\text{X}) = 17,08\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(\text{X}) = 18,71\%$). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом

алюминия в присутствии CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(\text{X}) = 11,38\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(\text{X}) = 7,46\%$).

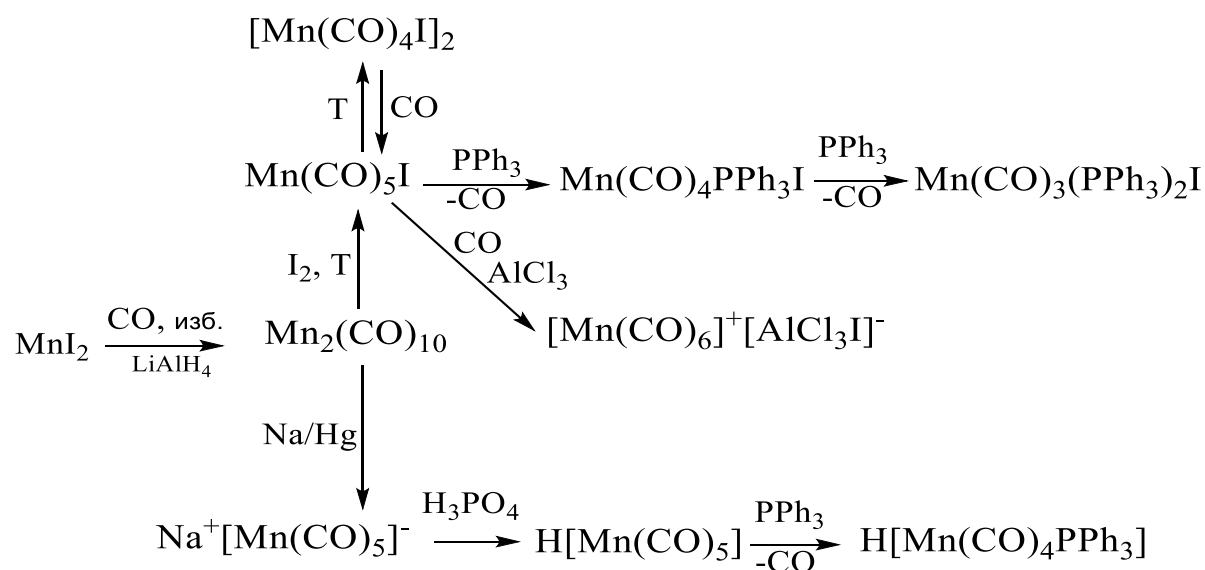
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(\text{X}) = 25,23\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(\text{X}) = 12,79\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов **B**, **E** и **F**. Впервые соединение, аналогичное **A**, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



Решение.

Степень окисления элемента в соединениях **A**, **B**, **G** равна 0, +1, -1. Кратность связи элемент-элемент в соединении **A** равна 1 (это димер со связью металл-металл). Реакция Монда: $\text{NiO} + 5\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{CO}_2$.

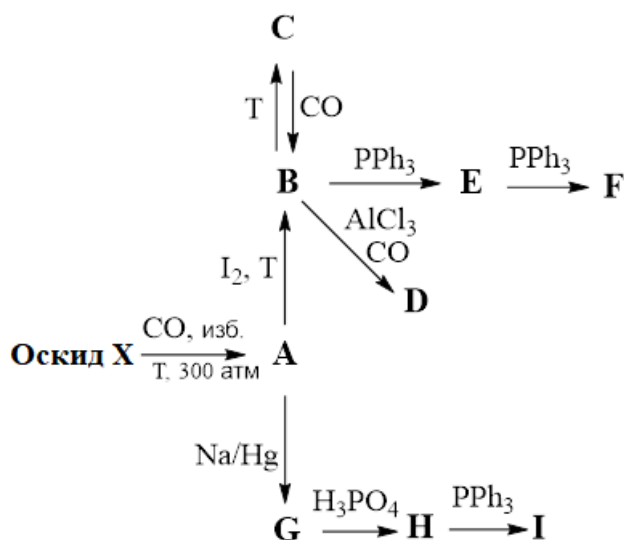


Вариант 2. На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ($\omega(\text{X}) = 75,57\%$) с избытком монооксида углерода под давлением 300 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 160 °C, $\omega(\text{X}) = 41,42\%$), плотность паров которого по воздуху равна 16,41.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(\text{X}) = 27,05\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(\text{X}) = 29,29\%$). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(\text{X}) = 18,77\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(\text{X}) = 11,87\%$).

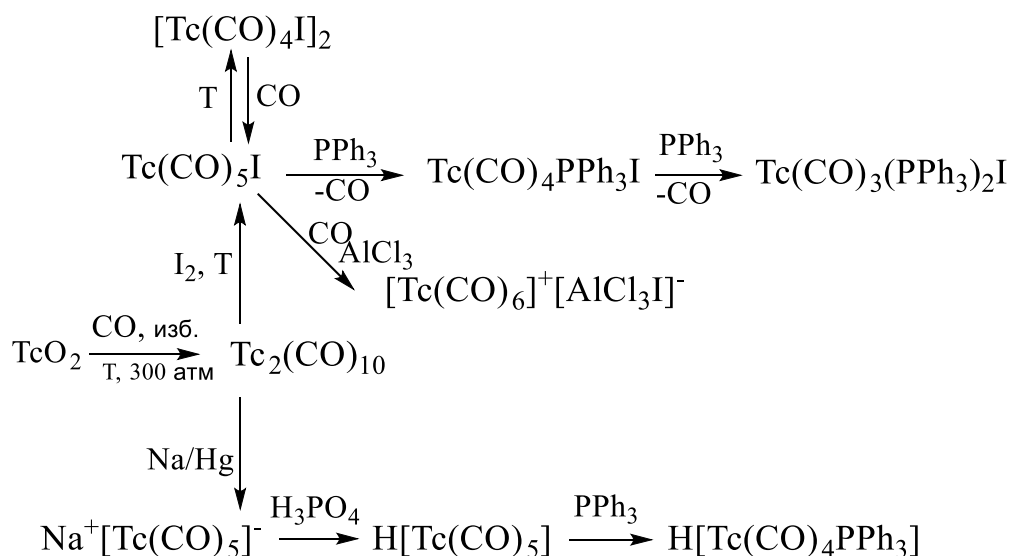
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(\text{X}) = 37,79\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(\text{X}) = 20,89\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов **B**, **E** и **F**. Впервые соединение, аналогичное **A**, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



Решение.

Степень окисления элемента в соединениях **A**, **B**, **G** равна 0, +1, -1. Кратность связи элемент-элемент в соединении **A** равна 1 (это димер со связью металл-металл). Реакция Монда: $\text{NiO} + 5\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{CO}_2$.

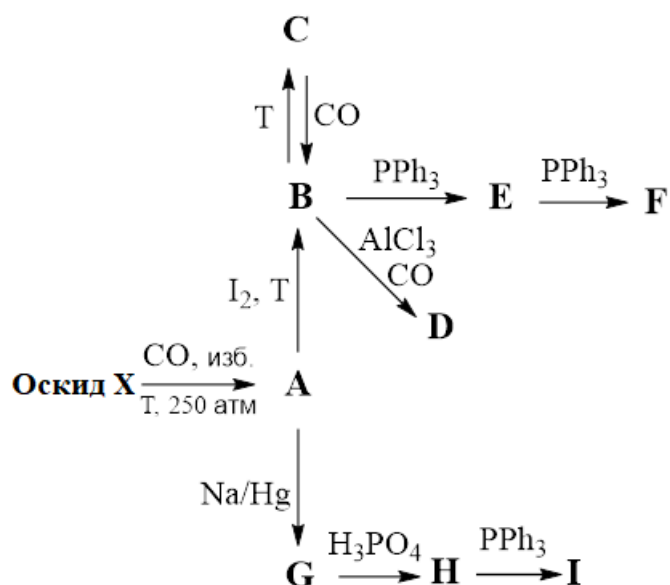


Вариант 3. На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ($\omega(\text{X}) = 76,86\%$) с избытком монооксида углерода под давлением 250 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 177°C , $\omega(\text{X}) = 57,06\%$), плотность паров которого по воздуху равна 12.5.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(\text{X}) = 41,06\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(\text{X}) = 43,76\%$). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(\text{X}) = 30,27\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(\text{X}) = 20,2\%$).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(\text{X}) = 53,3\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(\text{X}) = 33,16\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов **B**, **E** и **F**. Впервые соединение, аналогичное **A**, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



Решение. Степень окисления элемента в соединениях **A**, **B**, **G** равна 0, +1, -1. Кратность связи элемент-элемент в соединении **A** равна 1 (это димер со связью металл-металл).
 Реакция Монда: $\text{NiO} + 5\text{CO} = \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{CO}_2$.

