Задача 1

Карбиды – бинарные соединения углерода с металлами. Большинство карбидов легко гидролизуются водой или взаимодействуют с растворами кислот с выделением соответствующих углеводородов (соединений углерода с водородом), например:

$$Mg_2C_3 + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + \mathbf{Г_1}\uparrow$$

1. Рассчитайте объём газа $\mathbf{Г_1}$, выделившегося при гидролизе из 1.00 г Mg_2C_3 при н.у.

2. Определите формулу и изобразите структурную формулу $\mathbf{Г_1}$ (известно, что все три атома углерода в его молекуле имеют разное окружение).

При реакции 3.2 г карбида **А** с соляной кислотой выделяется 1.202 л газа $\mathbf{Г_1}$ (***реакция 1***) (объём измерен при 293 K, 760 мм рт. ст.). После сжигания полученного газа $\mathbf{Г_1}$ образовалось 3.606 л газа $\mathbf{Г_2}$ (при тех же условиях) (***реакция 2***), представляющего собой типичный продукт сгорания органических веществ.

При реакции 3.2 г карбида **В** с соляной кислотой выделяется 1.202 л газа $\mathbf{Г_3}$ (***реакция 3***) (объём измерен при 293 K, 760 мм рт. ст.). После сжигания полученного газа $\mathbf{Г_1}$ образовалось 2.404 л $\mathbf{Г_2}$ (при тех же условиях) (***реакция 4***), представляющего собой бинарное соединение и типичный продукт сгорания органических веществ.

3. Определите формулы веществ **А**, **В**, $\mathbf{Г_2}$, $\mathbf{Г_3}$. Ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения ***реакций 1-4***.

4. Изобразите структурные формулы молекул $\mathbf{Г_2}$, $\mathbf{Г_3}$.

Алканы – это класс углеводородов с общей формулой C_nH_{2n+2}, где n – натуральное число.

5. При сжигании какого алкана объём продуктов сгорания в газообразном состоянии может оказаться равен объёму исходной стехиометрической смеси алкана с кислородом? Кратко объясните.

6. При поджигании смеси алкана с кислородом (в мольном соотношении 1:10 по количеству вещества) в сосуде постоянного объёма давление после реакции оказалось в 1.182 раз больше начального, а все продукты находились в газообразном состоянии. Сосуд не содержал исходного алкана. Определите формулу алкана. Кратко подтвердите расчетом.

Многие другие углеводороды можно превратить в алкан, содержащий то же число атомов углерода, взаимодействием с водородом в присутствии катализаторов. В сосуд постоянного объёма при постоянной температуре

(начальное давление 760 мм рт. ст., T = 473 K) поместили 6 л водорода и 2 л углеводорода C_aH_b. После окончания реакции углеводорода с водородом (т. е. когда в сосуде не осталось исходного углеводорода) в сосуд закачали кислород количеством, в 10 раз большим начального количества углеводорода. После протекания реакции сжигания (т. е. когда в сосуде не осталось взаимодействующих с кислородом веществ и кислорода) в сосуде находились только два продукта реакции, а давление было равно 2660 мм рт. ст (при 473 K).

7. Определите формулу углеводорода C_aH_b. Приведите выкладки.

Задача 2

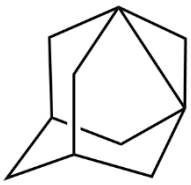
Пропелланы – углеводороды с чрезвычайно необычной структурой, содержащей 2 атома углерода, связанные одинарной связью, образуют три мостика из одной или нескольких мостиковых групп CH_2. Впервые простейший [1.1.1]-пропеллан был получен в 1982 году, хотя он считался одной из «невозможных» органических молекул из-за наличия в структуре двух атомов углерода, образующих 4 связи, расположенных по одну строну от плоскости.



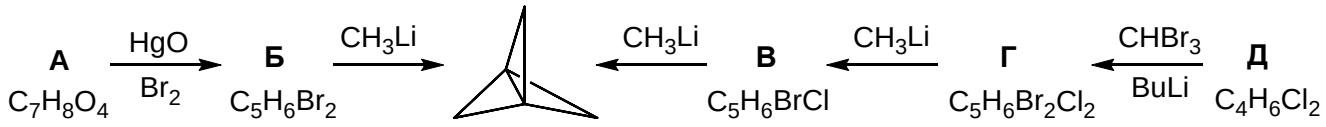
[1.1.1]-пропеллан

1. Цифры в квадратных скобках означают число CH_2-групп в каждом из трёх мостиков. Приведите названия одного пропеллана, в котором 4 связи также расположены по одну строну от плоскости, и одного пропеллана, в котором это не так.

2. 1,3-дегидроадамантан (структура изображена на рисунке) содержит фрагмент одного из пропелланов. Укажите название, какого именно.



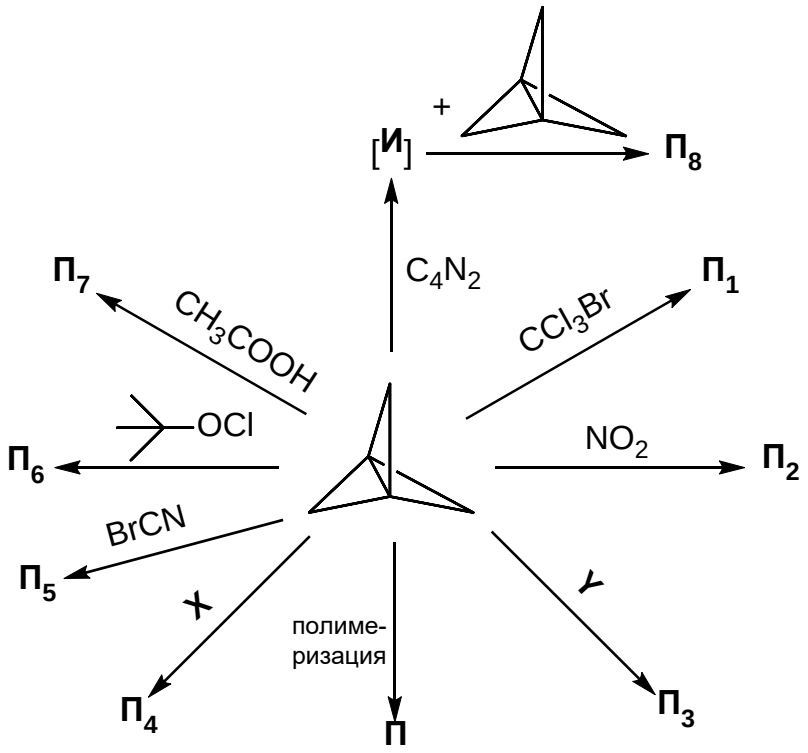
[1.1.1]-пропеллан синтезируется одним из двух способов:



3. Изобразите структурные формулы **А** – **Д**.

Вследствие своей геометрии в [1.1.1]-пропеллане центральная связь отличается от остальных: например, она очень длинная (1.6 Å!). Центральная связь C-C [1.1.1]-пропеллана ослаблена и образуется перекрыванием двух «чистых» *p*-орбиталей, остальные C-C связи можно считать образующимися из гибридизованных орбиталей углерода. Вследствие этого центральная связь легко разрывается в реакциях, некоторые из которых представлены на схеме ниже. При образовании продуктов $\mathbf{П_1}$ – $\mathbf{П_6}$ и полимера **П** реакции идут, предположительно, по радикальному механизму, а продуктов $\mathbf{П_7}$, $\mathbf{П_8}$ и недолгоживущего промежуточного

интермедиата **И** – по ионному. Среди реакций образования **П$_1$** – **П$_6$** только в случае **П$_5$** идет процесс из более чем двух простых стадий и образующийся **П$_5$** имеет молярную массу 238 г/моль. Реагент C_4N_2, использующийся при получении **И** и **П$_8$** – динитрил ацетилендикарбоновой кислоты.



Дополнительно известно, что:

- **X** присоединяется связью P−H и содержит 16.64% фосфора по массе;

- **Y** присоединяется связью Se−Se, и **П$_3$** содержит 41.76% Se по массе;

- образование **П$_7$** происходит через присоединение H^+, последующую миграцию катиона с алкильным сдвигом и присоединением CH_3COO^- к образовавшемуся катиону; **П$_7$** содержит одну двойную связь C=C и только один цикл;

- образование **И** происходит аналогично образованию **П$_7$**, однако в процессе замыкается новый трёхчленный цикл;

- образование **П$_8$** происходит аналогично **И**, однако в процессе разрывается трёхчленный цикл, и **П$_8$** содержит только два цикла, оба из которых четырехчленные.

4. Изобразите структурные формулы **X**, **Y**, C_4N_2, **П**, **П$_1$** – **П$_8$**.

Задача 3

Между уксусной кислотой и этанолом в газовой фазе устанавливается знакомое каждому школьнику равновесие образования этилацетата:

$$CH_3COOH_{(г.)} + C_2H_5OH_{(г.)} \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_{5(г.)} + H_2O_{(г.)}\ (K_1)$$

Оказалось, что в значительной степени на состав равновесной смеси влияет еще одно равновесие образования диэтилового эфира:

$$2C_2H_5OH_{(г.)} \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O_{(г.)} + H_2O_{(г.)}\ (K_2)$$

1. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 через равновесные давления компонентов смеси.

2. При некоторой температуре константа равновесия первой реакции равна 51,0, второй – 24,7. Запишите выражение для константы равновесия следующей реакции и вычислите ее значение при этой температуре:

$$CH_3COOC_2H_{5(г.)} + C_2H_5OH_{(г.)} \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O_{(г.)} + CH_3COOH_{(г.)}$$

При температуре 373 K в пустой сосуд ввели некоторые количества газообразных этанола и уксусной кислоты. После достижения равновесия количества уксусной кислоты, этанола, этилацетата и воды в смеси составили 0,0134, 0,0305, 0,111 ,и 0,240 моль соответственно.

3. Определите K_1 при температуре 373 K.

4. Рассчитайте количество диэтилового эфира в равновесной смеси и константу равновесия K_2. Считайте, что в системе происходит только две химические реакции.

5. Какие количества этанола и уксусной кислоты были взяты для эксперимента?

При проведении экспериментов по определению равновесного состава смеси используют полимеры, содержащие кислотные группы, в качестве катализатора. После выдерживания смеси этанола и уксусной кислоты над этим катализатором газообразную смесь анализируют с помощью газовой хроматографии.

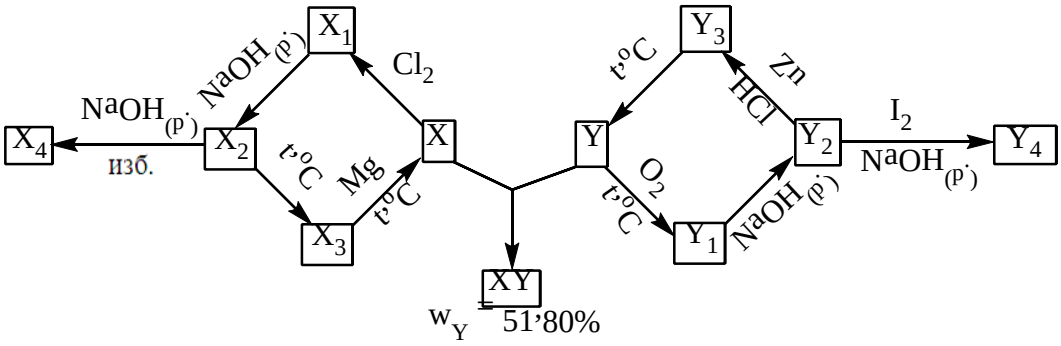
6. Как влияет присутствие катализатора на а) величину константы равновесия реакции, б) константу скорости прямой реакции, в) константу скорости обратной реакции – увеличивает, уменьшает или не изменяет?

7. В некоторых экспериментах хроматография смеси показала наличие в смеси еще одного (и только одного!) не упомянутого в задаче вещества. Что это за вещество, если оно легче воздуха? Напишите уравнение реакции его образования в этой смеси.

Задача 4

Элементы **X** и **Y** находятся в четвертом периоде периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Они образуют бинарное соединение **XY** в соотношении 1 : 1, которое является одним из самых часто используемых полупроводников. Массовая доля неметалла **Y** в **XY** равна 51,80%.

Ниже представлена цепочка превращений элементов **X** и **Y**.



1. Определите элементы **X** и **Y**. Назовите вещество **XY**. Ответ подтвердите расчетом.

2. Определите формулы веществ, зашифрованных на схеме. Напишите уравнения описанных реакций (11 реакций). Дополнительно известно, что $\mathbf{Y_3}$ – легко окисляющийся и термически неустойчивый газ.

3. Температура кипения какого вещества выше – $\mathbf{Y_1}$ или $\mathbf{X_3}$? Ответ кратко объясните.