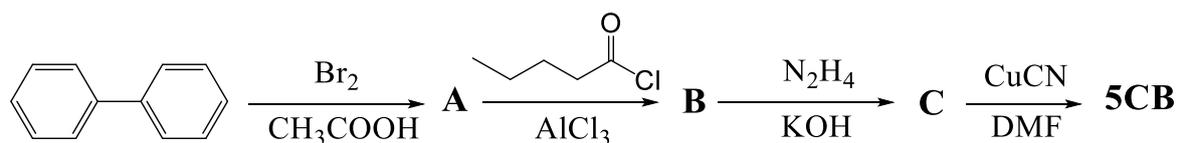


11 класс

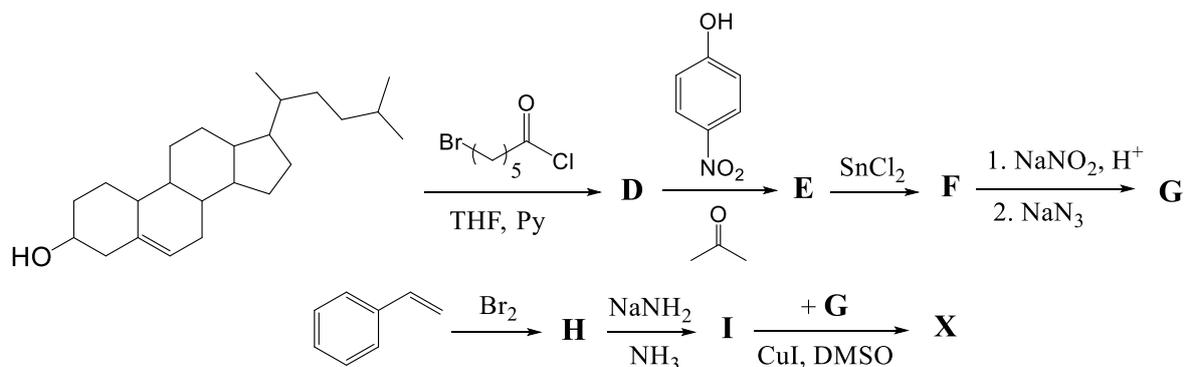
Задача 11-1

Некоторые вещества в определенном температурном диапазоне способны существовать в жидкокристаллическом состоянии, характеризующемся промежуточными между твердым и жидким агрегатным состояниями свойствами. Оптические и электрические свойства таких термотропных жидких кристаллов успешно используются в настоящее время для создания ЖК-дисплеев. Так, одним из компонентов матрицы ЖК-дисплея является соединение, обозначаемое **5CB**, имеющее линейную стержнеподобную форму и получаемое из бифенила следующим образом:



- а) Приведите структурные формулы соединений **A-C** и **5CB**, если известно, что массовая доля углерода в **5CB** составляет 86,70 %, а реакция получения вещества **C** – реакция восстановления, сопровождающаяся выделением азота. Назовите вещество **5CB**.
- б) В ЖК-дисплеях используется также аналоги соединения **5CB**, обозначаемые **8CB** и **СВ7СВ**. Приведите структурные формулы этих аналогов, если известно, что массовая доля азота в **СВ7СВ** составляет 6,16%. Расположите эти три вещества в порядке увеличения температуры перехода из кристаллического состояния в жидкокристаллическое.

Зависимость оптических свойств (цвета) некоторых жидких кристаллов от температуры (за счет разного цвета кристаллов, жидких кристаллов и жидкости) используется для создания компактных и точных жидкокристаллических термометров, работающих в узком диапазоне температур. Такие термометры в виде пластиковых полосок можно встретить в современных больницах, в виде наклеек для измерения температуры воды в аквариуме и даже в виде «драгоценных камней» в кольцах, меняющих свой цвет в зависимости от настроения владельца. Большинство таких жидких кристаллов являются производными холестерина, одно из таких производных **X** синтезируется из холестерина следующим образом:



- в) Какое число стереоцентров содержит молекула холестерина?
- г) Приведите структурные формулы соединений **D-I**, **X**, если дополнительно известно, что в ходе синтеза меняется лишь одна функциональная группа молекулы холестерина, при получении **E** выделяется бромоводород, а последняя стадия синтеза **X** относится к реакциям клик-химии. Упомянутая реакция является реакцией [3+2]-циклоприсоединения, она была разработана Шарплессом и удостоена Нобелевской премии в 2022 году.

Указание: неизменяющийся в ходе синтеза остаток холестерина при изображении структурных формул зашифрованных веществ можно обозначать как *R*.

На схемах: DMF, THF и DMSO – используемые растворители, а Py – пиридин (основание).

Задача 11-2

Сульфид **A** является основным компонентом минерала йордезита и содержит 59,94% элемента **B**. За счет своей слоистой структуры **A** широко используется в промышленности как смазочный материал. Кроме того, **A** является основным источником элемента **B**. Для получения простого вещества этого элемента сульфид **A** обжигают в токе кислорода с образованием желтоватого соединения **B**, которое затем восстанавливают водородом до **B**.

- а) Установите элемент **B**. Приведите формулы соединений **A-B**.

Соединение **B** по-разному взаимодействует с аммиаком в зависимости от условий проведения реакции. При растворении **B** в холодном разбавленном растворе аммиака образуется соль **Г**, при этом аммиак и **B** реагируют в отношении 6:7. Если же добавлять **B** в концентрированный водно-этанольный раствор аммиака, то **B** и аммиак реагируют в соотношении 1:2 с образованием соли **Д**.

Обе соли **Г** и **Д** в азотнокислых растворах используются для качественного и количественного определения распространенной кислоты **Е** и ее ионов. Массовая доля

кислорода в **Е** составляет 6,53%. При взаимодействии **Е** с солями **Г** или **Д** из 1 г **Е** образуется 19,15 г желтой аммонийной соли **Ж**, плохо растворимой в воде.

б) Приведите формулы соединений Г-Ж. Свой ответ подтвердите расчетами. Приведите уравнение реакции образования соли Ж.

в) Предложите структуру аниона соли Г, если известно, что координационное число всех атомов Б в нем одинаково.

В некоторых случаях анализ на наличие ионов кислоты **Е** не удается, и вместо желтого осадка наблюдается синее окрашивание раствора. Причина такого явления – наличие некоторых примесей в анализируемом растворе, а для предотвращения их влияния на ход анализа рекомендуется предварительно прокипятить анализируемый раствор с азотной кислотой.

г) Какими свойствами должны обладать примеси, чтобы привести к упомянутым выше последствиям? Приведите пример таких соединений. Какие соединения ответственны за появление синей окраски?

Задача 11-3

Твердую смесь двух индивидуальных дикарбоновых кислот массой 2,8121 г растворили в воде и довели объем раствора до 500 см³ в мерной колбе.

На полную нейтрализацию 10 см³ полученного раствора было затрачено 10,38 см³ 0,100 М раствора NaOH, при этом после титрования в растворе находились лишь две средние соли.

При кипячении 200 см³ приготовленного раствора кислот с обратным холодильником, одна из кислот полностью разложилась, в результате чего выделилось 0,15 дм³ газа (при н.у.). При поглощении выделившегося газа избытком известковой воды выделяется 670,2 мг белого осадка. Для полной нейтрализации полученного после кипячения раствора необходимо 140,6 см³ 0,100 М NaOH. Та же порция раствора кислот после кипячения способна обесцветить 147,2 см³ бромной воды с концентрацией брома 4,0 г/дм³.

а) Установите молекулярные формулы обеих неизвестных кислот, свой ответ подтвердите расчетом.

б) Приведите структурные формулы и тривиальные названия обеих кислот, если известно, что одна из них подвергается дегидратации с образованием устойчивого циклического продукта. Приведите уравнения реакций, протекавших в ходе эксперимента.

- в) Циклический продукт дегидратации одной из кислот реагирует с гидразином (N_2H_4) с образованием вещества, являющегося регулятором роста растений и гербицидом. Приведите структурные формулы циклического продукта дегидратации кислоты и получаемого из него гербицида.
- г) При нагревании с оксидом фосфора(V) одной из кислот образуется газообразное бинарное соединение. Приведите его структурную формулу.

Задача 11-4

Ион-селективные электроды на современном этапе развития аналитической химии получили широкое распространение. Такие системы позволяют быстро, точно и селективно определить содержание многих ионов даже в сложных, многокомпонентных растворах. Так, например, для анализа фторид-ионов широко используется лантан-фторидный электрод, потенциал которого меняется в зависимости от равновесной концентрации фторид-ионов в анализируемом растворе:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln[F^-] = E^0 - \frac{2,303RT}{F} \lg[F^-] = E^0 - \theta \lg[F^-],$$

где E – потенциал фторид-селективного электрода; E^0 – стандартный потенциал фторид-селективного электрода; $[F^-]$ – равновесная концентрация фторид-ионов в пробе. Коэффициент перед логарифмом концентрации фторид-ионов называется наклоном электродной функции и обозначается θ , его реальное значение обычно несколько отклоняется от теоретического.

Несмотря на высокую точность такого метода определения фторидов, устройство самого электрода накладывает ряд ограничений на возможности метода. Так, к примеру, анализ нельзя проводить в щелочной среде за счет переосаждения гидроксида лантана на поверхности электрода. В то же время в сильноокислой среде уменьшается доля фторид-ионов за счет их протонирования. Кроме того, минимальная концентрация фторид-ионов (нижний предел обнаружения), которую можно зарегистрировать с помощью данного метода, ограничена растворимостью материала электрода (LaF_3).

- а) При каком минимальном рН можно проводить анализ, если допустимая доля фторидов в протонированной форме составляет 1,0%. Как можно поддерживать такое значение рН?
- б) Какую минимальную концентрацию фторид-ионов в растворе можно зафиксировать с помощью лантан-фторидного электрода.
- в) Катионы каких металлов и почему могут мешать определению фторид-ионов?

Одним из реальных объектов, содержание фторидов в котором строго контролируется, является зубная паста. В небольших концентрациях фториды способствуют профилактике кариеса, но в больших количествах могут причинить вред потребителю. Юный химик решил проверить свою зубную пасту на соответствие рекомендуемому стоматологами содержанию фторидов (не менее 1300 ppm). Для анализа юный химик отобрал навеску зубной пасты массой 0,7717 г, растворил в воде, внес необходимые добавки и довел раствор водой до метки в мерной колбе на 100 см³. Параллельно он также приготовил калибровочные растворы с точно известной концентрацией фторид-ионов. Результаты измерения потенциала фторид-селективного электрода в калибровочных и анализируемом растворе пасты юный химик свел в таблицу.

| [F ⁻], моль/л | E, В |
|---------------------------|-------|
| 10 ⁻² | 0,390 |
| 10 ⁻³ | 0,441 |
| 10 ⁻⁴ | 0,493 |
| 10 ⁻⁵ | 0,546 |
| Раствор пасты | 0,464 |

е) *Рассчитайте теоретическое и экспериментальное значения наклона электродной функции фторид-селективного электрода.*

Какова размерность этой величины?

д) *Соответствует ли проанализированный образец пасты рекомендуемому стоматологами содержанию фторид-ионов?*

Рассчитайте массовую долю фторид-ионов в образце пасты.

Справочные данные: температура растворов составляла 20 °С; R=8,314 Дж/(моль·К); F=96485 Кл/моль; константа диссоциации HF K_a=6,8·10⁻⁴; произведение растворимости LaF₃ K_s=3,16·10⁻²⁵; ppm – частей на миллион.

Задача 11-5

Структурная изомерия среди неорганических веществ встречается значительно реже, чем среди органических. Бинарное неорганическое соединение I может существовать в виде двух изомеров. Молекулы обоих изомеров являются полярными. В одном изомере атомы серы эквивалентны, а во втором – нет. Соединение I состоит из серы и фтора, причем массовая доля серы в нем 62,75%.

а) *Приведите химическую формулу соединения I. Приведите пространственные структуры обоих изомеров. Запишите уравнение реакции, происходящей при нагревании вещества I.*

Сера и фосфор образуют с галогенами множество разнообразных соединений. Сведения о составе некоторых из них представлены в таблице, причем некоторые данные в таблицу не включены (ячейки оставлены пустыми).

| Молекула | Cl, % | S, % | F, % | P, % | Число неподеленных электронных пар у центрального атома | Тип гибридизации центрального атома |
|----------|-------|-------|-------|-------|---|-------------------------------------|
| I | 0 | 62,75 | | 0 | | sp^3 |
| II | 85,13 | 0 | | | 0 | sp^3d |
| III | 0 | 21,92 | | | | sp^3d^2 |
| IV | 21,85 | 19,69 | 58,46 | 0 | | |
| V | 0 | | 54,29 | 0 | 2 | |
| VI | 60,68 | | 21,66 | 17,66 | 0 | |
| VII | | 0 | 61,62 | 0 | 2 | |
| VIII | | 29,63 | 70,37 | 0 | | sp^3d |

б) Приведите химические формулы соединений I – VIII.

в) Для молекул соединений I – VIII приведите число неподеленных электронных пар у центрального атома, тип гибридизации центрального атома. Для каждой молекулы, укажите, является ли она полярной. Приведите рисунок расположения атомов в каждой молекуле и укажите название молекулярной геометрии.