Необычная химия в олимпиадных задачах

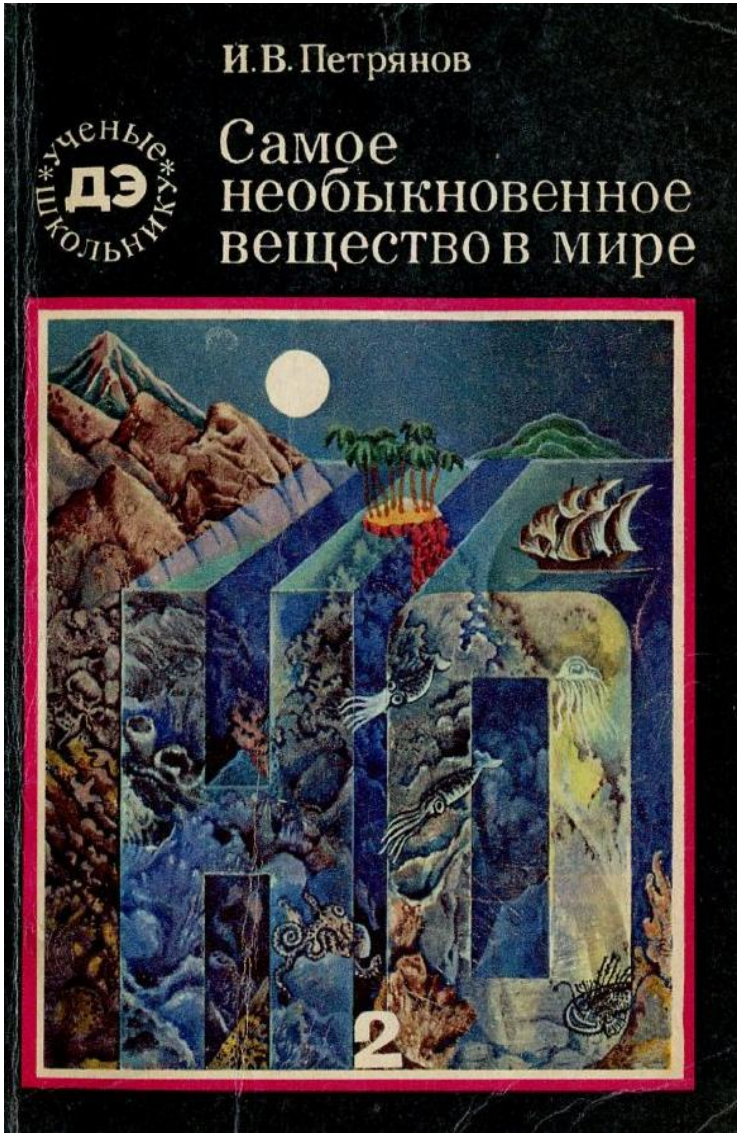
В.В. Еремин
Химический факультет МГУ

Университетские субботы. 08 апреля 2017

«Невозможное» и необычное в химии

1. Более сильные окислители, чем F_2.
2. Бинарные соединения с необычными степенями окисления: MnP_4, Cr_5B_3, P_4S_7, PN_{23}.
3. Отрицательные ионы щелочных металлов: $[NaCrp]^+Na^-$.
4. 7 изотопов водорода.
5. 18 устойчивых типов молекул H_2O_2.
6. Число изомеров, превышающее число атомов во Вселенной.
7. 7 кислотных оксидов у одного элемента.
8. Твердое вещество легче воздуха.

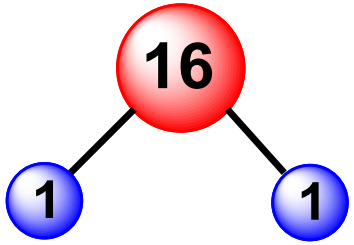
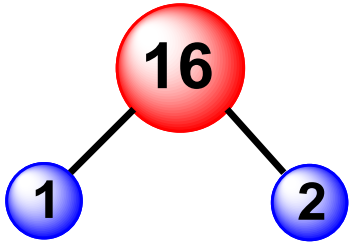
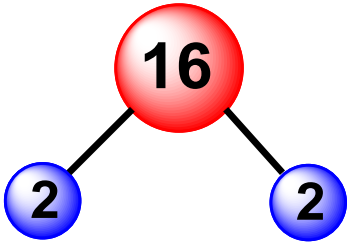
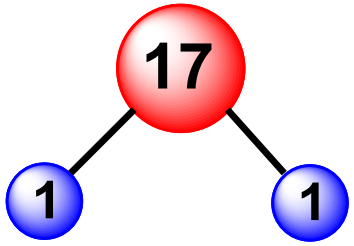
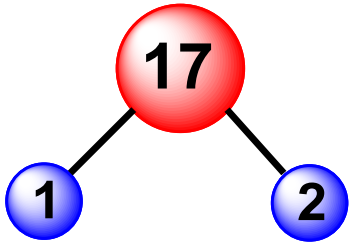
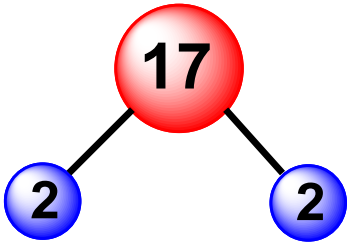
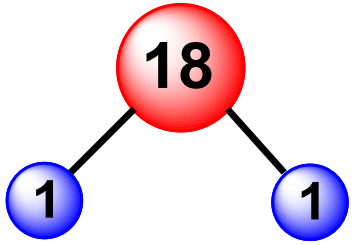
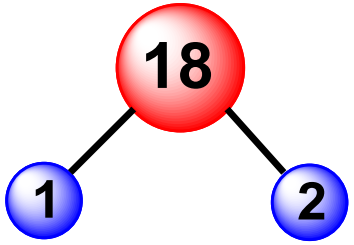
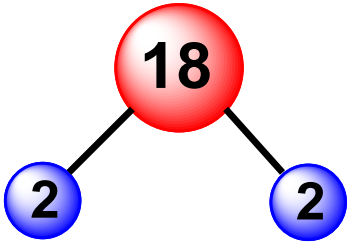
Самое необыкновенное вещество



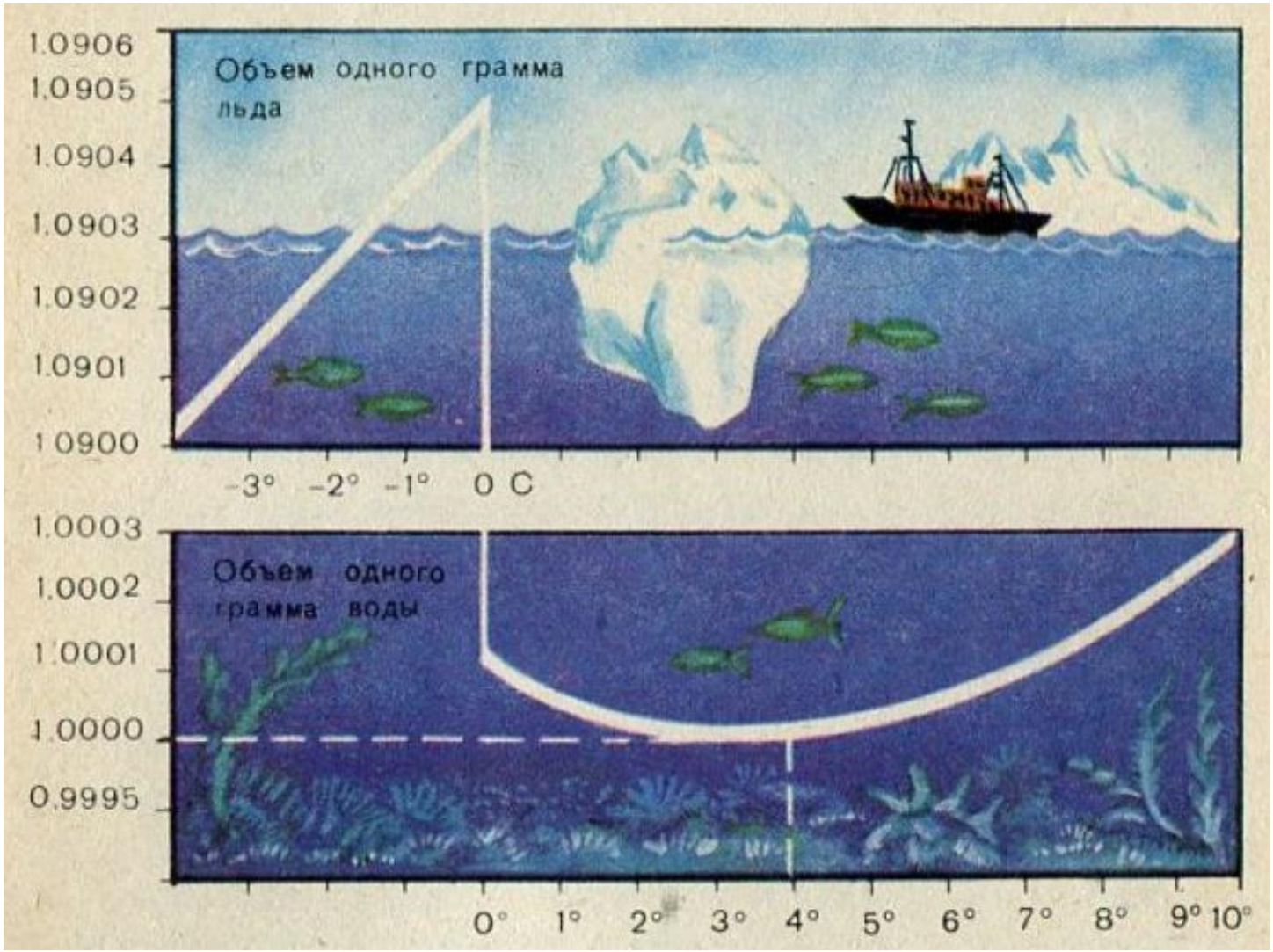
Университетские субботы. 08 апреля 2017

Сколько существует молекул воды?

Устойчивых – 9 !

	H_2O	HOD	D_2O	
1000 кг				115 г
300 г				
2 кг				0.2 г

Плотность воды



И.В. Петрянов. Самое необыкновенное вещество в мире. Изд. 2-е. – М.: Педагогика, 1981. С. 50.

Обычная вода и тяжелая вода

Свойство	H_2O	D_2O
Плотность при 20 °C, г/см^3	0.998	**1.106**
Плотность тв. воды, г/см^3	0.917	**1.018**
Температура плавления, °C	0.0	**3.81**
Температура кипения, °C	100.0	101.4
Температура макс. плотности, °C	3.98	11.6
Теплота плавления, Дж/моль	6007	6132
Кислотность	pH = 7.00	**pD = 7.41**
Относительная скорость реакций с участием атомов водорода	1	**1/6**

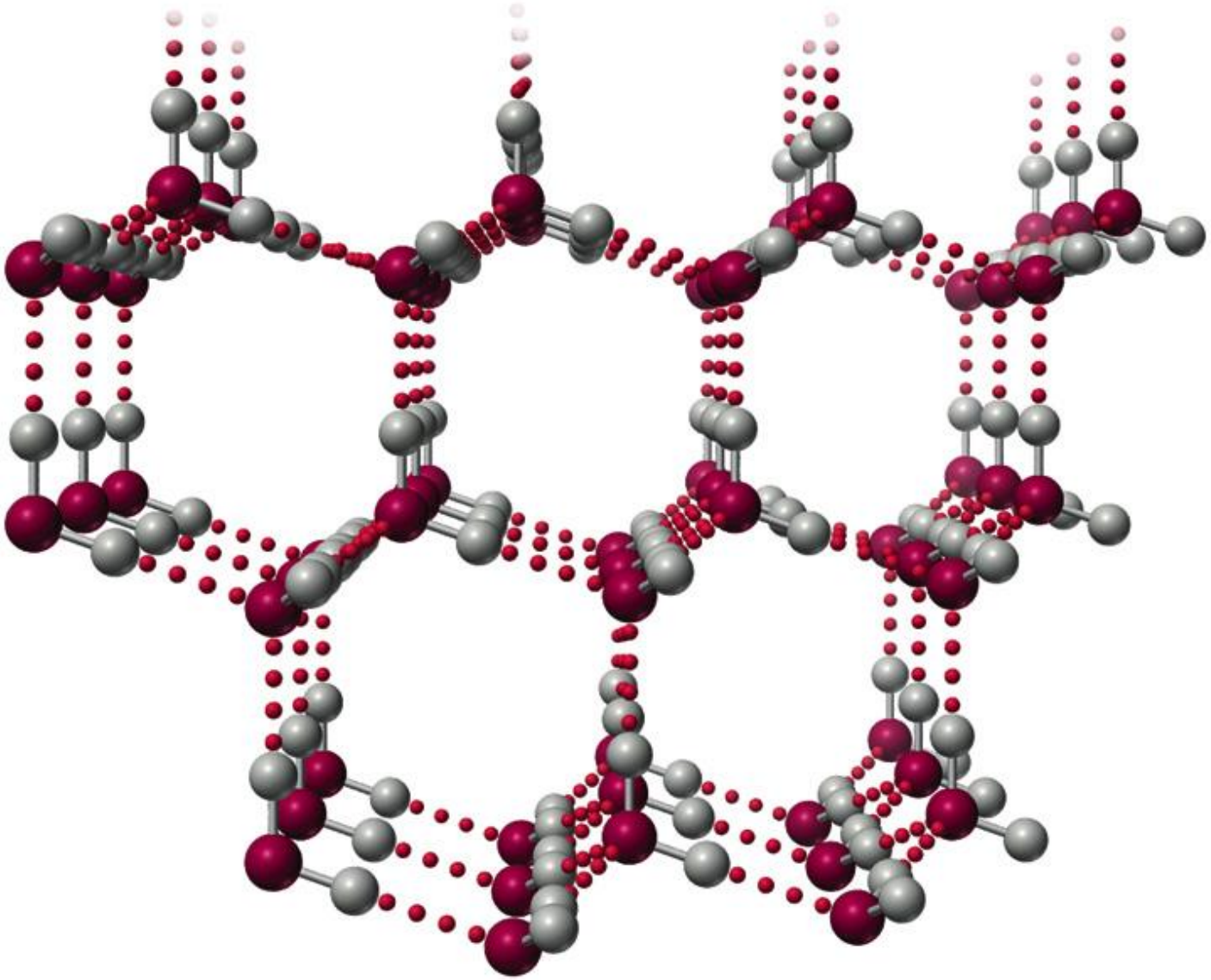
Задача про тяжелую воду (олимпиада «Курчатов»)

Известно, что «тяжелый» лед состава D_2O (плотность 1018 кг/м^3) тонет в обычной воде H_2O (плотность 1000 кг/м^3) и плавает в «тяжелой» воде D_2O (плотность 1104 кг/м^3). Считая, что плотность растворов D_2O в H_2O прямо пропорциональна доле D_2O, определите состав жидкой смеси D_2O и H_2O, в которой «тяжелый» лед не будет ни тонуть, ни всплывать. В ответе укажите мольную долю D_2O и число молекул H_2O, приходящееся на одну молекулу D_2O.

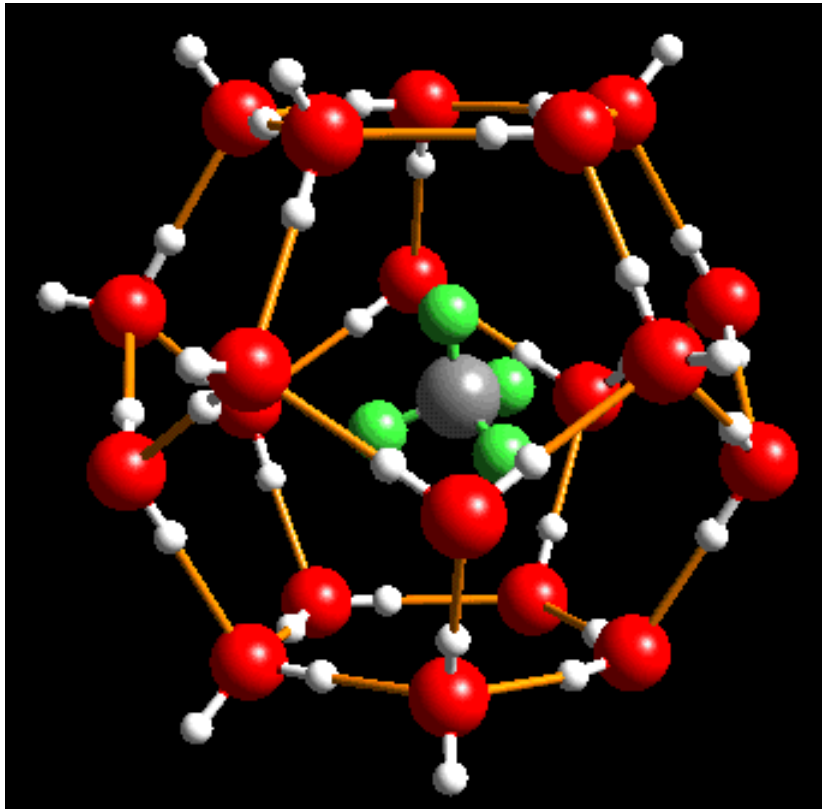
На Марсе нашли воду, в которой содержание «тяжелой» воды в 5 раз превышает ее содержание в воде на Земле. Используя литературные данные о составе земной воды, определите, будет ли лед, состоящий из D_2O, тонуть в воде, найденной на Марсе?

Ответ: $\chi(D_2O) = 0.173$, $N(H_2O) : N(D_2O) = 4.78$. Будет тонуть.

Структура льда



Гидрат метана $CH_4 \cdot 5{,}75\ H_2O$



структура

«горючий лед»

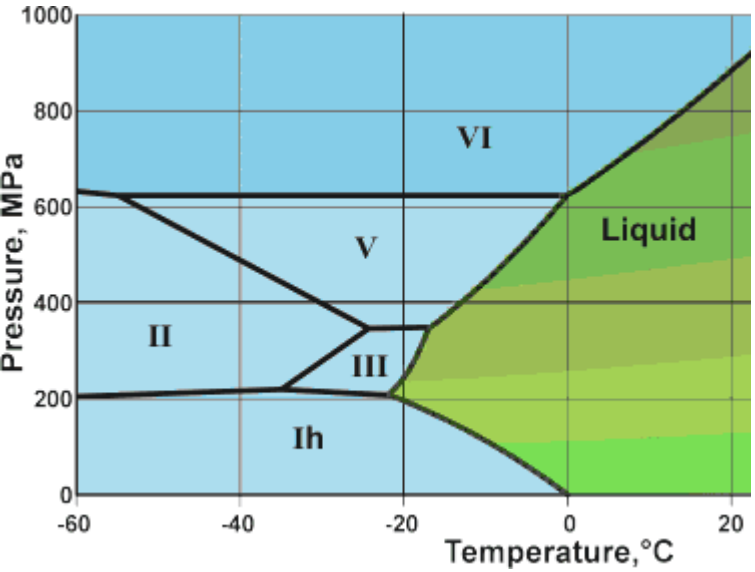
Задача про гидрат метана (финальный этап ВсОШ, 2017)

Гидрат метана считается потенциальным источником топлива в будущем. По оценкам учёных, содержание гидрата метана в земной коре может достигать 10^{15} т.

Гидрат метана труднодоступен, его залежи находятся в глубинах Мирового океана и на суше под слоем вечной мерзлоты на глубинах от 500 м до 10 км. Если предположить, что в результате природных катаклизмов земная кора сильно нагреется и весь гидрат, содержащийся в ней, растает, то сколько метана (в объёмных %) будет содержать земная атмосфера? Масса атмосферы равна $5.1 \cdot 10^{18}$ кг.

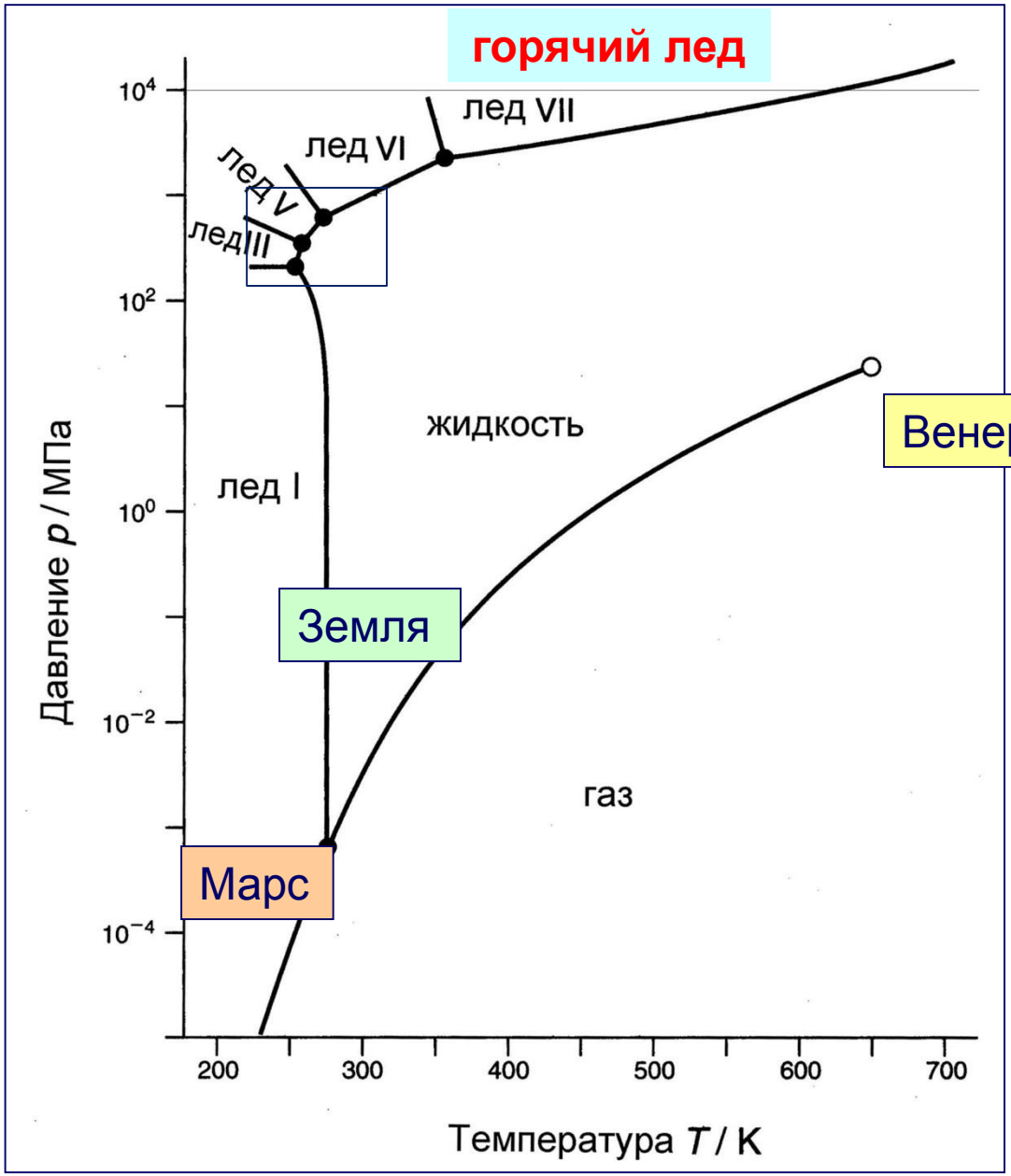
Решение. Примем общую массу гидрата метана равной 10^{15} т, или 10^{18} кг.
$m(CH_4) = m(8\ CH_4 \times 46\ H_2O) \times \omega(CH_4) = 1 \cdot 10^{18} \cdot 16 \cdot 8 / 956 = 1.34 \cdot 10^{17}$ кг.
m(атм) = $5.1 \cdot 10^{18}$ кг, M(атм) = 29 г/моль. Объёмная доля газа равна его мольной доле: $\varphi(CH_4) = 1.34 \cdot 10^{17}/16 / (1.34 \cdot 10^{17}/16 + 5.1 \cdot 10^{18}/29) = 0.045 = 4.5\ \%$.

Фазовая диаграмма воды



Жидкую воду можно охладить до –20 °C при давлении 2000 атм

http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_phase_diagram.html



Фазовая диаграмма воды (финальный этап ВсОШ, 2009)

1. Как влияет увеличение давления на температуру кипения воды, температуру плавления обычного льда I, температуру плавления льда VII? Объясните ответ с помощью принципа Ле Шателье.

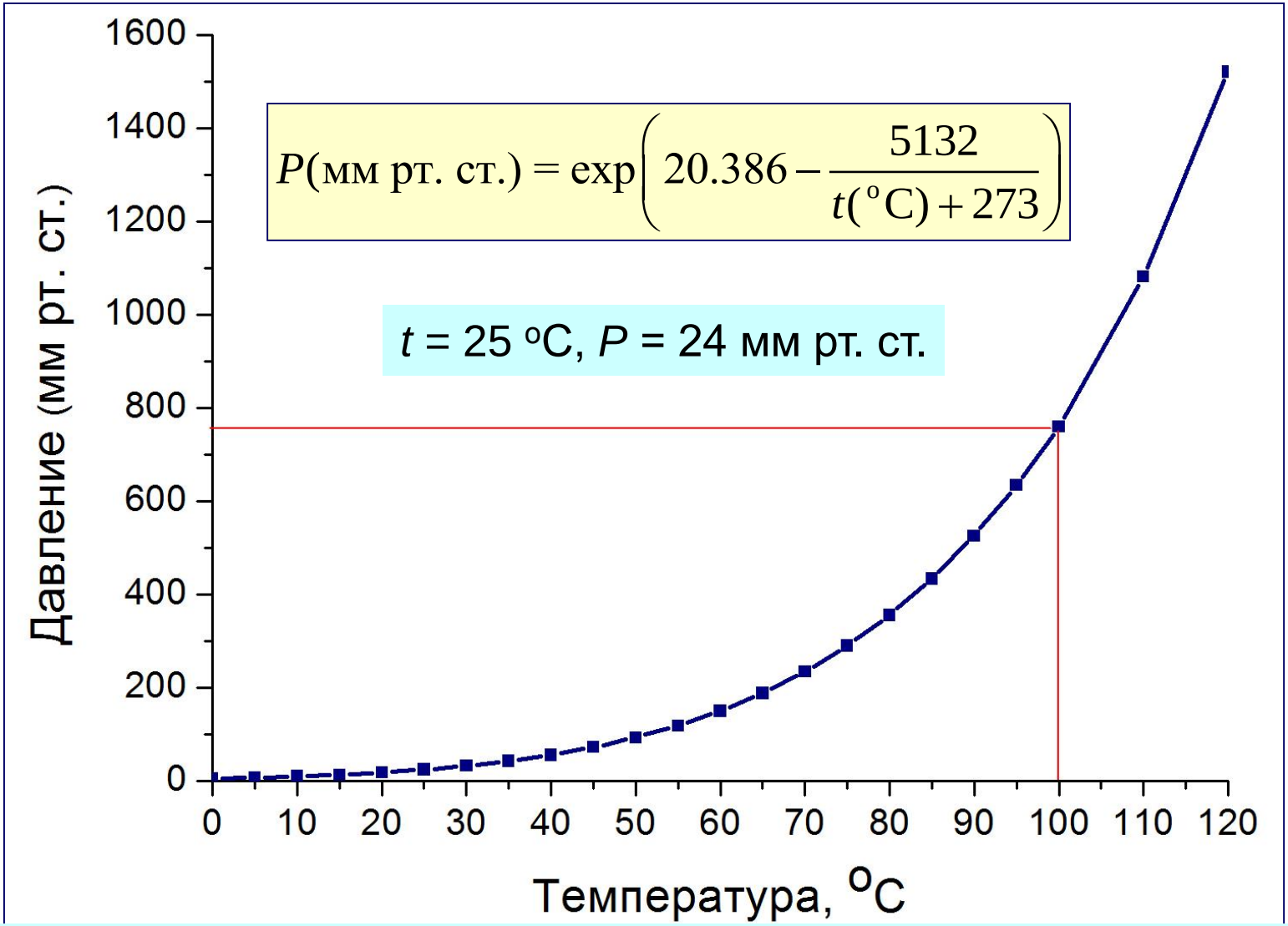
2. Опишите, что будет происходить с водяным паром, если увеличивать давление от 10 Па до 10 ГПа при температуре: а) 230 К, б) 400 К, в) 700 К ?

3. Кривая плавления обычного льда описывается уравнением:

$$P(T) = 395.2 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{273.16}\right)^9\right) \text{ МПа}$$

которое справедливо вплоть до давления 200 МПа. Рассчитайте минимальную температуру, при которой жидкая вода все еще представляет собой устойчивую фазу?

Точка кипения воды



При комнатной температуре вода кипит под давлением 24 мм рт. ст.

Сколько воды в БХА?

Дано:

Аудитория V = 2000 м^3

Температура – 25 ^{o}C (298 К)

Влажность – 80%

Найти:

m(H_2O)

1) Давление насыщенного пара при 25 ^{o}C:

P_{sat} = 24 мм рт. ст. (3200 Па)

2) Давление паров воды:

P = 3200*80% / 100% = 2560 Па

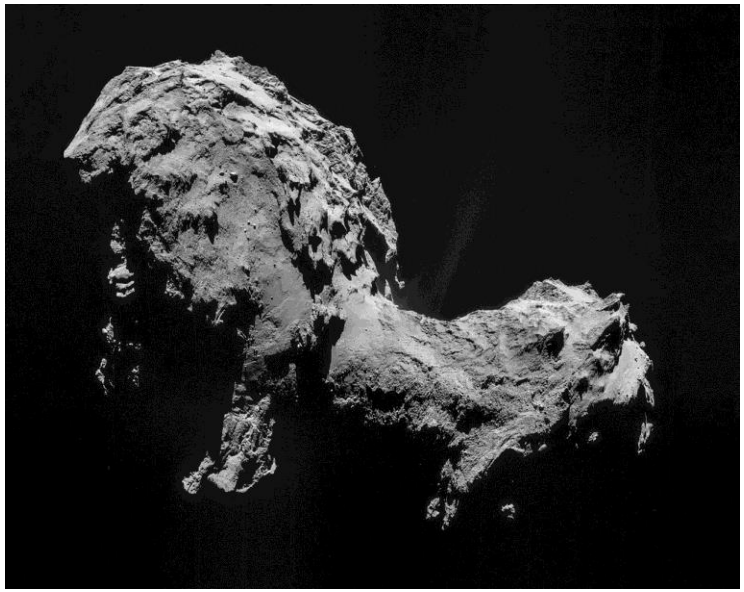
3) Количество молей воды:

$\nu(H_2O) = PV / RT$ = 2560*2000 / / (8.314*298) = 2070 моль

4) Масса воды:

$m(H_2O) = \nu M$ = 2070*18 = **37200 г**

Комета Чурюмова-Герасименко



- открыта 23 октября 1969 в Киеве
- 2 марта 2004 – старт КА «Розетта»
- 12 ноября 2014 – мягкая посадка спускаемого аппарата на поверхность
- 30 сентября 2016 – посадка «Розетты» на поверхность

Обнаружены пары воды и 15 органических соединений, включая метан, синильную кислоту, метил- и этиламин, уксусный и пропионовый альдегиды, ацетон и этиленгликоль.

$$\frac{D}{H} = (5.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$$ – в 3 раза больше, чем на Земле

www.sciencemag.org on December 10, 2014

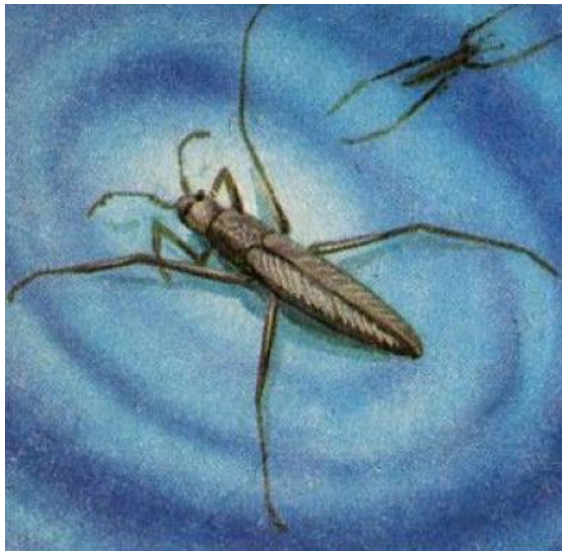
Наибольшее количество твердых фаз (16)

Тройные точки воды

№	Фазы			Давление	Температура	
				МПа	°C	K
1	Пар	Вода	Лёд Ih	611,657 Па	0,01	273,16
2	Пар	Лёд Ih	Лёд XI	0	−201,0	72,15
3	Вода	Лёд Ih	Лёд III	209,9	−21,985	251,165
4	Лёд Ih	Лёд II	Лёд III	212,9	−34,7	238,45
5	Лёд II	Лёд III	Лёд V	344,3	−24,3	248,85
6	Лёд II	Лёд VI	Лёд XV	~ 800	−143	130
7	Вода	Лёд III	Лёд V	350,1	−16,986	256,164
8	Вода	Лёд IV	Лёд XII	~ 500—600	~ −6	~ 267
9	Лёд II	Лёд V	Лёд VI	~ 620	~ −55	~ 218
10	Вода	Лёд V	Лёд VI	632,4	0.16	273,32
11	Лёд VI	Лёд VIII	Лёд XV	~ 1500	−143	130
12	Лёд VI	Лёд VII	Лёд VIII	2100	~ 5	~ 278
13	Вода	Лёд VI	Лёд VII	2216	81,85	355
14	Лёд VII	Лёд VIII	Лёд X	62 000	−173	100
15	Вода	Лёд VII	Лёд X	47 000	~ 727	~ 1000

Другие необычные свойства воды

1. Наибольшая среди всех веществ **удельная теплоемкость** – у жидкой воды.



2. Наибольшая среди всех веществ **удельная теплота испарения**.

3. Очень высокое **поверхностное натяжение** (больше – только у ртути)

4. У чистой воды – очень низкая электропроводность.

Четверная связь!
(рег. этап ВсОШ, 2017, 11 класс)

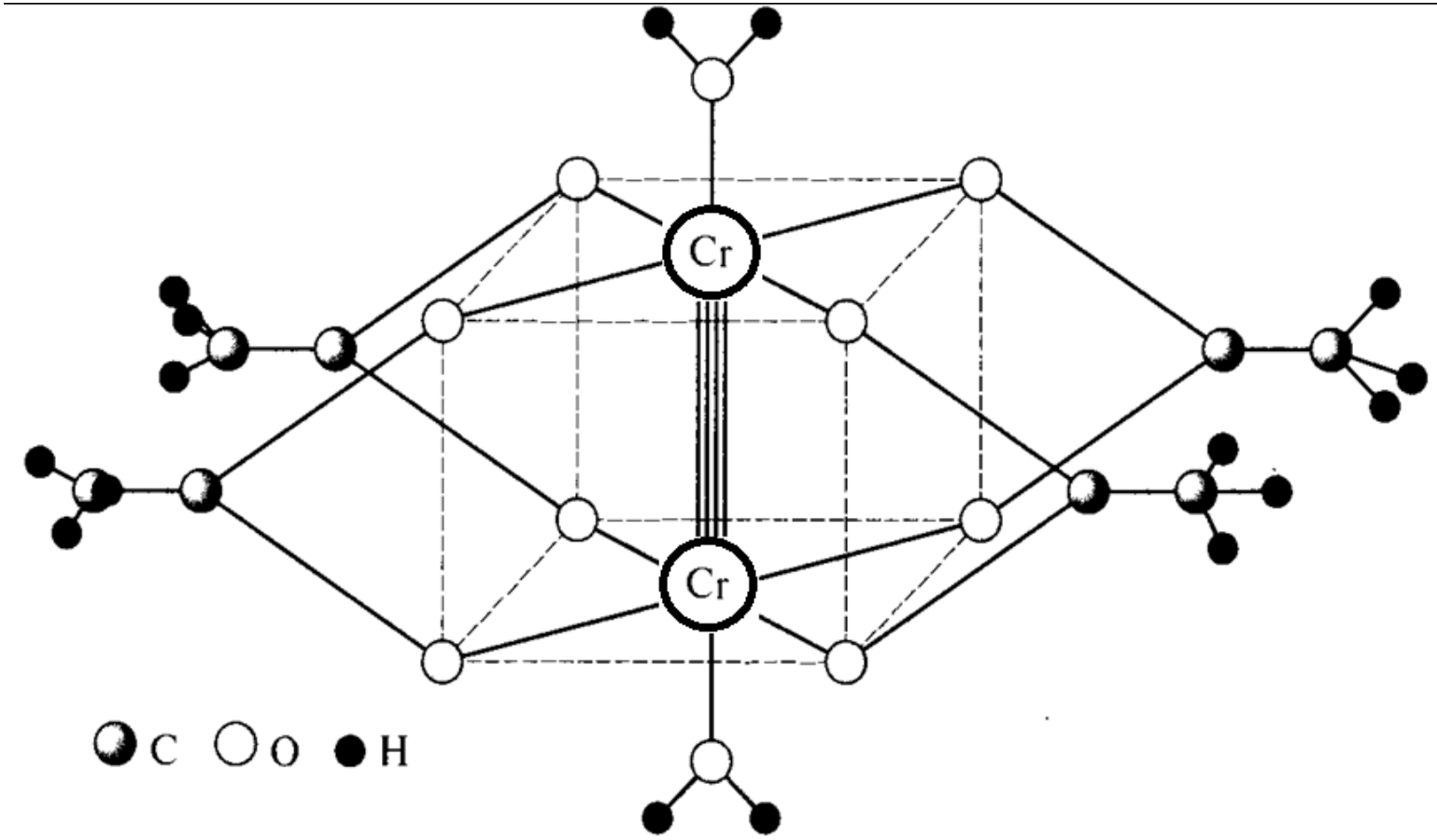
При добавлении к солянокислому раствору хлорида хрома (II) избытка насыщенного раствора ацетата натрия выпадает красный осадок вещества **D**. Массовая доля металла в D составляет 27,66%.

Установите формулу **D**.

Используя правило Сиджвика, определите чему равна кратность связи между атомами металла в **D**, если координационное число иона хрома (число ближайших соседних атомов) равно 6.

Правило Сиджвика, или правило 18 электронов, утверждает, что наиболее устойчивой для ионов переходных металлов в комплексах является 18-ти электронная валентная оболочка.

$[Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ (1951 год)



Одна σ-, две π- и одна δ-связь

Основание Миллона
(рег. этап ВсОШ, 2017, 10 класс)

Соединение **G**, также известное как реактив Несслера, используется для качественного определения аммиака в присутствии щелочи. При этом образуется бурый осадок иодида *основания Миллона*.

В реактиве Несслера ω(Hg) = 25,5 % и ω(I) = 64,5 %.

В иодиде основания Миллона ω(Hg) = 71,6 %, ω(N) = 2,5 %, ω(I) = 22,7 %.

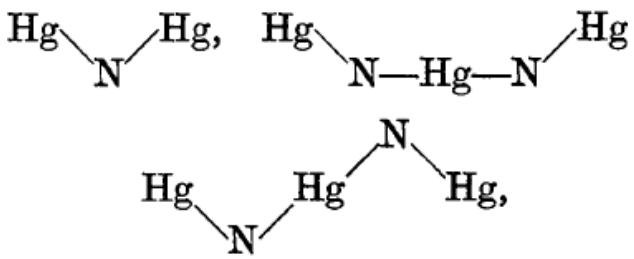
Используя данные о массовых долях, расшифруйте формулы реактива Несслера и иодида основания Милона.
Напишите уравнение качественной реакции определения аммиака в щелочной среде.

Основание Миллона – формула и структура

В реактиве Несслера: $n(\mathrm{Hg}) : n(\mathrm{I}) = \frac{25{,}5}{200{,}6} : \frac{64{,}5}{127} = 0{,}127 : 0{,}508 = 1 : 4$. $M(\mathrm{G}) = 200{,}6/0{,}255 = 786{,}7$ г/моль в расчете на 4 атома иода и 1 атом ртути, на которые приходится 708,2 г/моль. Остаётся 78,5 г/моль, что соответствует двум атомам калия. Следовательно, **G – $K_2[HgI_4]$**.

В иодиде основания Милона: $n(\mathrm{Hg}) : n(\mathrm{N}) : n(\mathrm{I}) = 2 : 1 : 1$. В самом простом случае, когда атома ртути два, $M = 560{,}2$ г/моль. На 2 атома ртути, 1 атом азота и 1 атом иода приходится 542,1 г/моль. Оставшиеся 18,1 г/моль соответствуют 1 молекуле воды. Следовательно формула **$[Hg_2N]I \cdot H_2O$**.

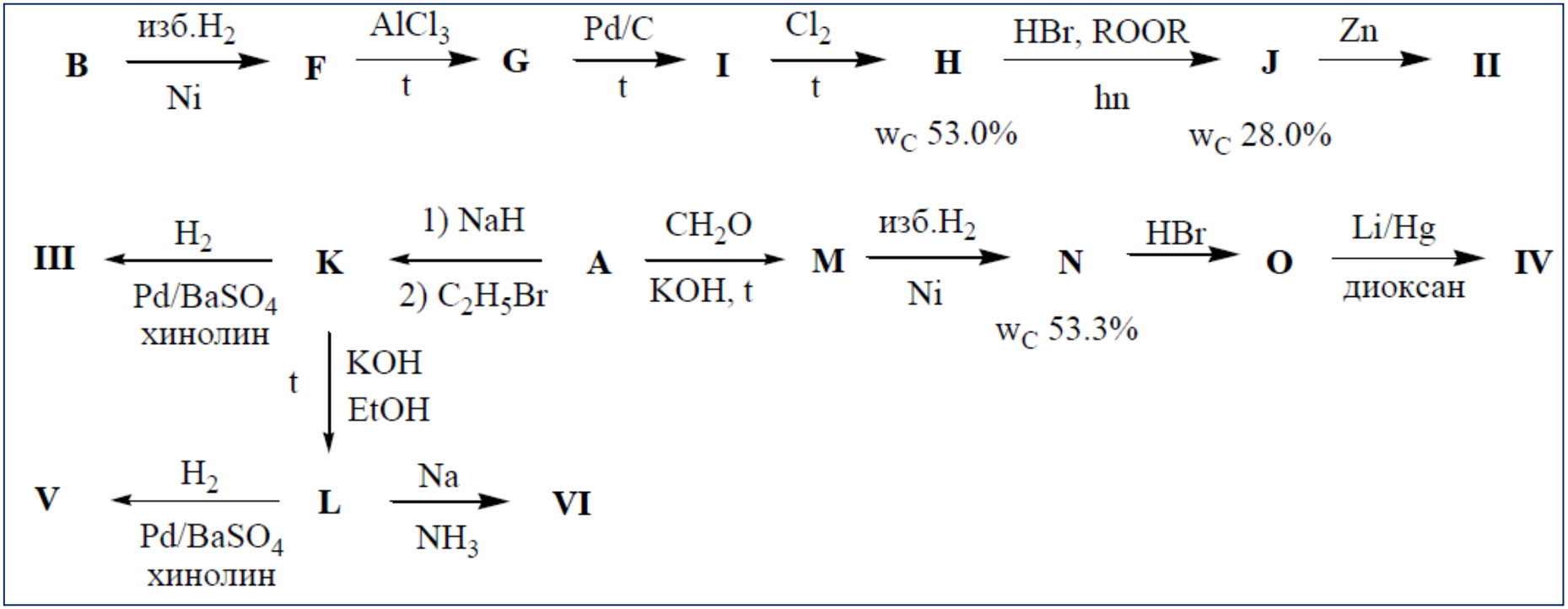
$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 = [Hg_2N]I \cdot H_2O\downarrow + 7KI + 2H_2O$$



The structure of Millon's base, $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$, consists of a three-dimensional framework Hg_2N^+ in an idealized cristobalite type of arrangement. The mercury atoms form linear sp bonds, while the nitrogen forms tetrahedral sp^3 bonds, in a face-centered cubic lattice with $a = 9{\cdot}58$ A. The Hg–N bond distance is $2{\cdot}07_3$ A.

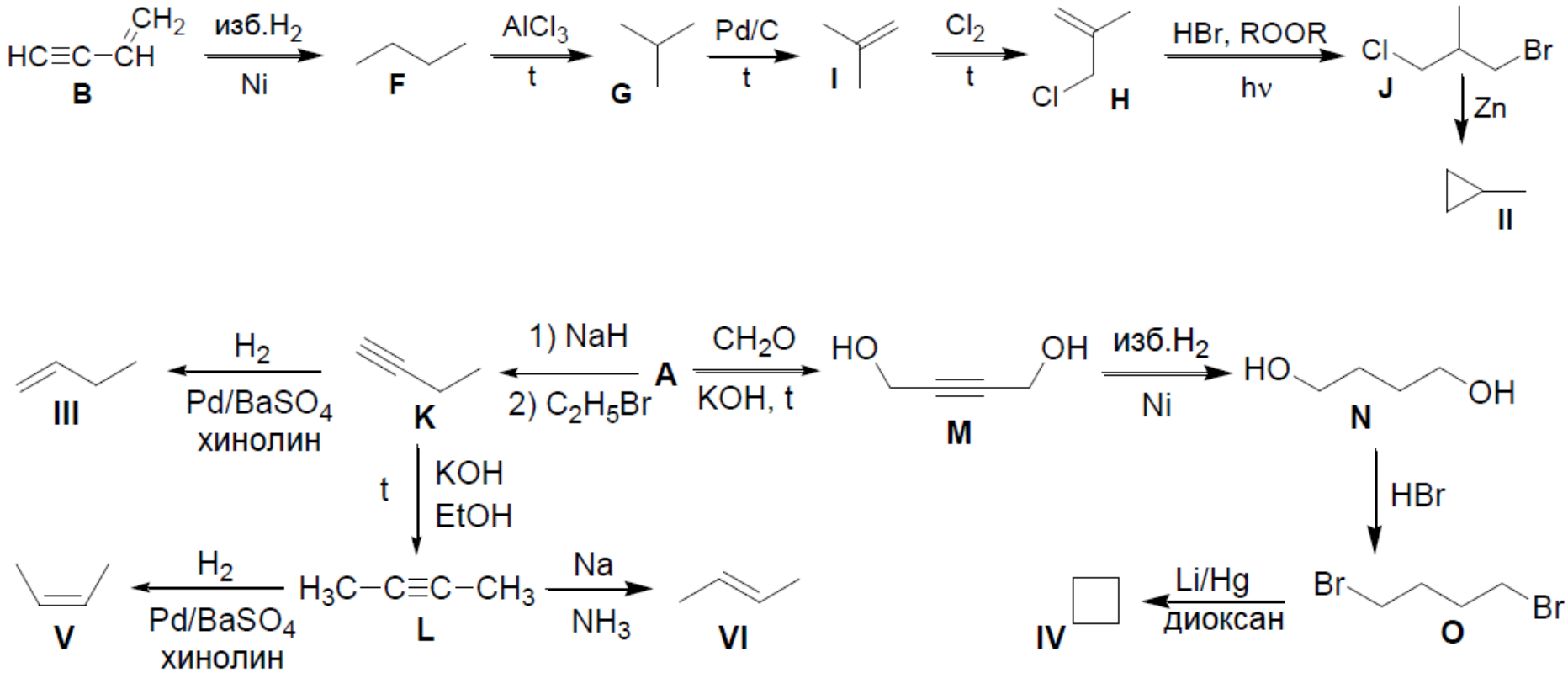
Все изомеры C_4H_8 (рег. этап ВсОШ, 2014, 10 класс)

Из углеводородов A (C_2H_2) и B (димер ацетилена) были получены изомерные углеводороды I–VI:

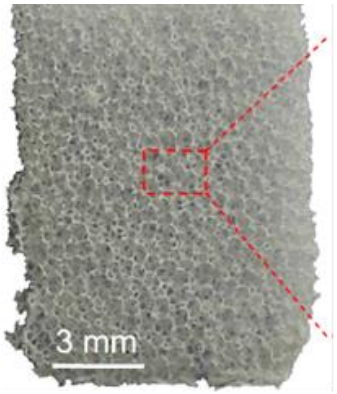


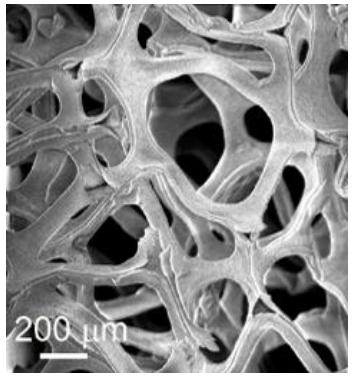
Напишите структурные формулы I–VI, F–O. Учтите, что превращения F в G и K в L – изомеризации.

Все изомеры C_4H_8 – решение



Твердое вещество легче воздуха (Нано-олимпиада, 2016)





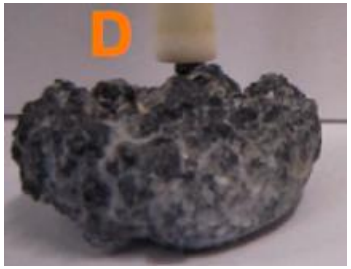
Пористый материал на основе бинарного вещества **X** был приготовлен следующим образом. Твердое вещество **Y** с высоким содержанием водорода (19.6% по массе) испарили при нагревании, и пары (они оказались легче кислорода) выдерживали в течение часа над нагретым до 1000 °C пористым никелем. Полученный материал покрыли тонким слоем полимера (ПММА), затем выдержали в 3 М соляной кислоте, тщательно промыли дистиллированной водой и отожгли в течение часа при 700 °C для удаления полимера.

Получили сверхлегкий пористый материал с плотностью 1.6 мг/см^3, обладающий очень низкой электропроводностью.

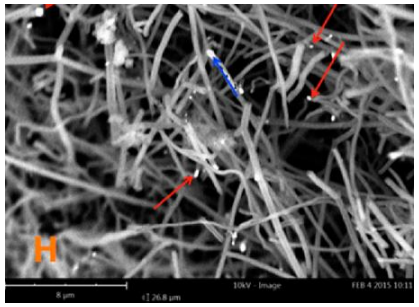
1. Установите формулы веществ X и Y.
2. При каких температурах этот материал будет легче воздуха (давление нормальное)?
3. Считая радиусы атомов примерно равными 0.1 нм, оцените долю пустого пространства в полученном материале.

Ответ. X – NH_3*BH_3, Y – BN. T < 221 K. 99.97%.

Наночастицы из воздуха (Нано-олимпиада, 2017)



Катод после электролиза



Нанонити

Наноматериал в виде волокон (нитей) можно получать из воздуха. Для этого один из его компонентов растворяют в расплавленной смеси, состоящей из соли и оксида одного и того же металла (соль содержит 18.9% металла по массе, а оксид – 46.7% металла), добавляют следовые количества никеля и подвергают расплав электролизу со стальным катодом и никелевым анодом. Подбирая условия электролиза (концентрацию соли в оксиде, плотность тока и количества примесей), можно получить материал, состоящий из прямых нитей, почти одинаковых по ширине.

1. Установите формулы газа, оксида и соли, используемых в эксперименте.

2. Напишите уравнения катодного и анодного процесса, а также суммарное уравнение реакции, если известно, что анод в реакции не вступал.

Ответ. CO_2, Li_2O, Li_2CO_3.

Газообразные оксиды

Элемент **X** образует три газообразных соединения с кислородом. Все газы бесцветны, два не имеют запаха, а третий пахнет непереносимо. Последний легко полимеризуется в темно-бурое вещество с молярной массой 2720 г/моль. Массовая доля кислорода в одном из соединений равна 47,1%, а в другом – 72,7%.

1. Определите формулы всех трех соединений.
2. Предложите их структурные формулы.
3. Найдите молекулярную формулу полимера.

(Муниципальный этап ВсОШ, Москва, 2015, 11 класс)

Ответ. CO, CO_2, C_3O_2

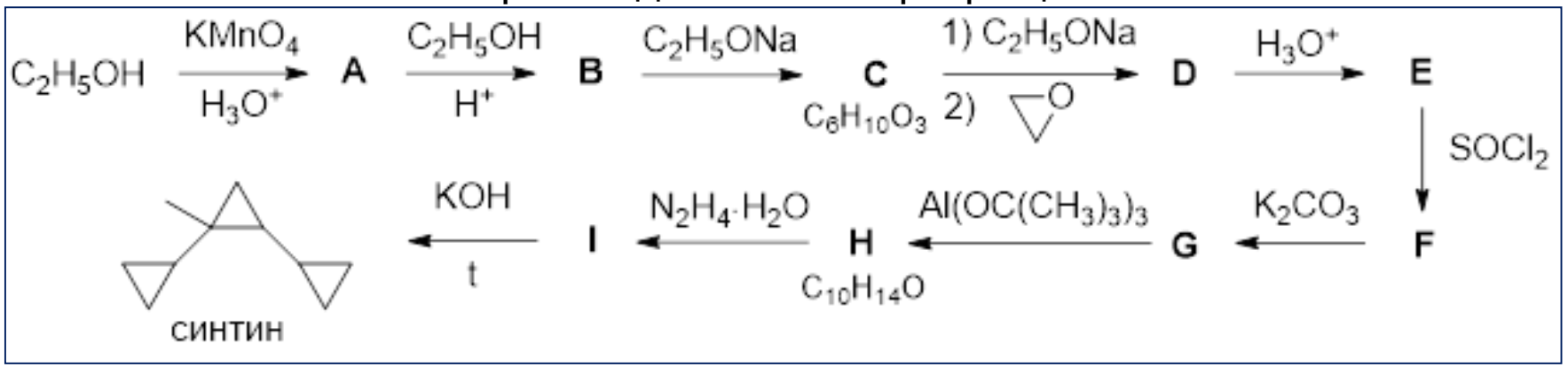
Почти без расчетов

1. (Всесоюзная олимпиада, 1984)
   Кислота разлагается при нагревании, превращаясь в смесь двух простых газов в объемном отношении 1 : 3. Соль этой кислоты превращается в смесь этих же газов в объемном отношении 1 : 1. Назовите кислоту и ее соль.

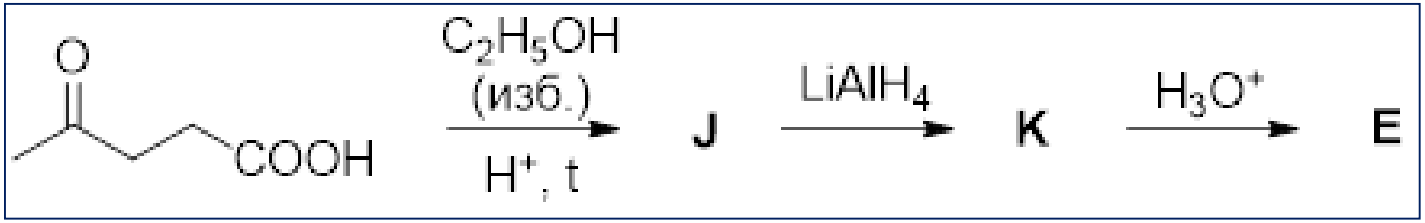
2. (Всесоюзная олимпиада, 1974)
   При взаимодействии трех твердых солей одной кислоты с равным количеством соляной кислоты выделяется один и тот же газ. Соли какой кислоты были взяты, если известно, что соляная кислота прореагировала полностью, а соотношение объемов выделившихся газов равно 1:2:4?

Советское ракетное топливо (фин. этап ВсОШ, 2017, 10 класс)

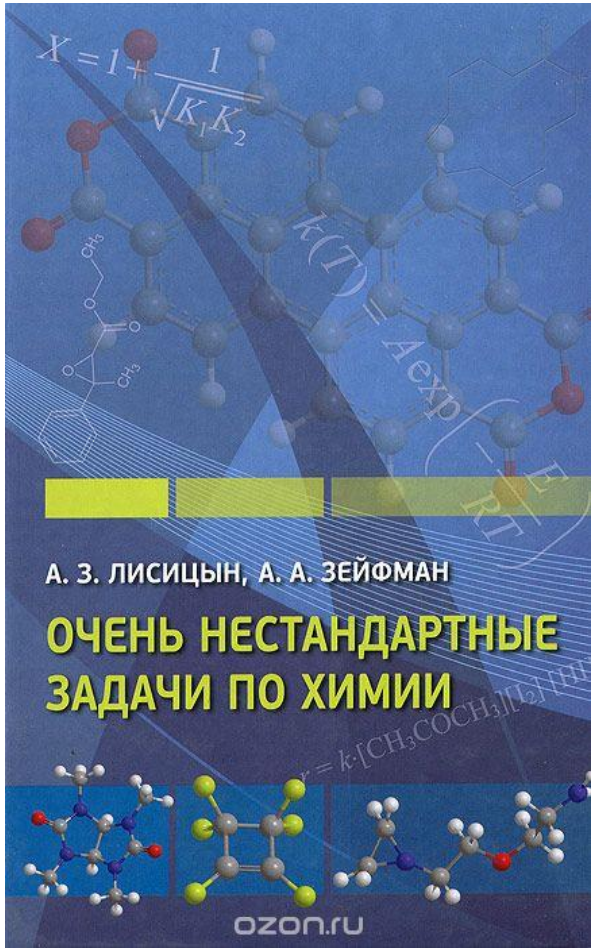
В 1960 г. советскими учеными в качестве высокоэнергетического ракетного топлива был разработан синтин - 1-метил-1,2-дициклопропилциклопропан. В 1980–1990-х гг. он использовался как топливо в ракете-носителе «Союз-У2», в разгонных блоках «ДМ» и двигателе корабля «Буран». На фоне других жидких ракетных топлив синтин выделяется большой удельной теплотой сгорания и чрезвычайной химической стабильностью. Однако после распада СССР из-за высокой стоимости его производство было прекращено.

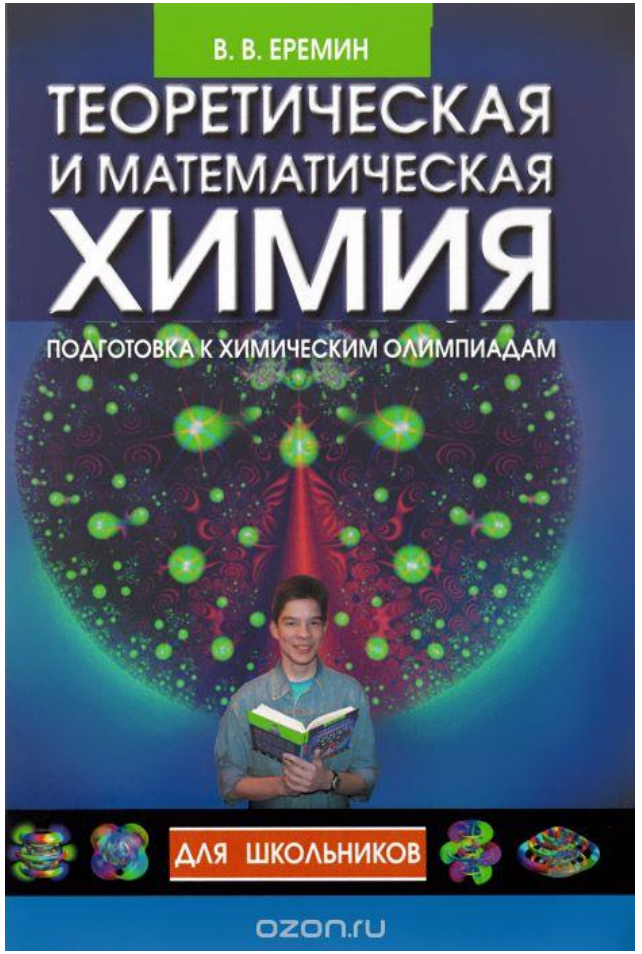


Вещество **E** может быть получено также из левулиновой кислоты:



Книги с нестандартными задачами





Университетские субботы. 08 апреля 2017

Дистанционные курсы для развития познавательного интереса

openedu.ru – Национальная образовательная платформа «Открытое образование»
openedu.ru/course/msu/CHEMCW
В.В.Еремин. «Как химия объясняет и изменяет окружающий мир»
В.В.Еремин. «Простые молекулы в нашей жизни» (2017)

www.lektorium.tv – просветительский проект «Лекториум» (СПб)
www.lektorium.tv/mooc2/26285
В.В.Еремин. «Школьная химия – простая и интересная»

Другие интернет-ресурсы

www.chem.msu.ru/rus/olimp/ – материалы олимпиад 1997-2016 гг.

vos.olimpiada.ru – этапы ВсОШ в г. Москве (с 2009 года)

info.olimpiada.ru/ – олимпиадный портал, информация по всем предметам

simplescience.ru/video/about:chemistry/ – занимательные опыты по химии

Контакты

Еремин Вадим Владимирович

vv_er@mail.ru

vadim@educ.chem.msu.ru

(916) 611-88-90