

### Задача 10-1

Два жидких при 25 °С бинарных вещества **А** и **Б** с одинаковым качественным составом смешиваются друг с другом в любых соотношениях. Жидкость **Б** крайне трудно получить в чистом виде, в отличие от **А**, которую сравнительно легко очищают дистилляцией. Оба вещества кристаллизуются практически при одной температуре (разница менее 1 °С), причем кристаллическая упаковка в обоих случаях образуется за счет сильных водородных связей. В кристалле молекулы **Б** хиральны<sup>1</sup>.

При действии гидроксида бария на раствор **Б** в **А** выпадает осадок **В**, который при нагревании на воздухе до 600 °С разлагается в несколько стадий, теряет в сумме 51 % от исходной массы.

1. Определите вещества **А** и **Б**. Схематично изобразите строение молекулы **Б** в кристалле. Укажите примерные значения валентных и двугранных углов в молекуле **Б** ( $< 90$ ,  $= 90$ ,  $> 90$  но  $< 180$ , либо  $= 180$ ). Почему молекула **Б** хиральна только в кристалле?

2. Какая примесь практически всегда есть в **Б**? Как она образуется? Приведите уравнение реакции.

3. Какое максимальное число водородных связей может образовать каждая из молекул **А** и **Б**? Сколько водородных связей образуют молекулы **А** и **Б** в кристаллах индивидуальных веществ?

4. Сравните ( $>$ ,  $<$ ,  $=$ ) кислотные, окислительные и восстановительные свойства жидкостей **А** и **Б**. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

5. Установите состав осадка **В**, ответ подтвердите расчетом. Запишите уравнение реакции разложения **В**.

---

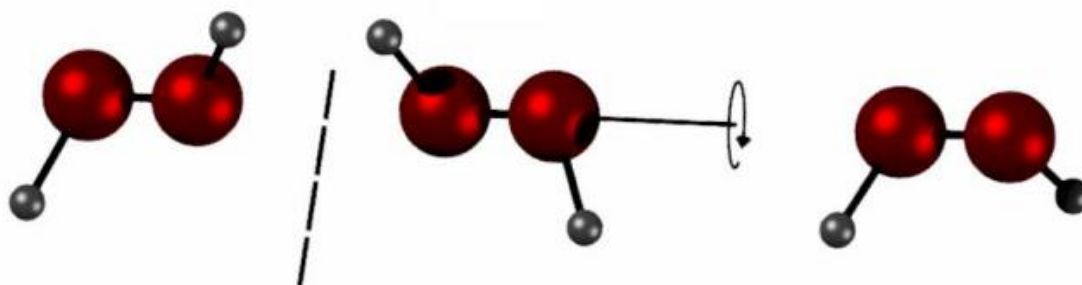
<sup>1</sup> Хиральность – это свойство молекулы не совмещаться в пространстве со своим зеркальным отражением при поворотах. Например, левую и правую человеческие руки легко можно отличить, т. к. они неодинаковы, хотя и являются зеркальным отражением друг друга.

### Решение задачи 10-1 (автор: Беззубов С.И.)

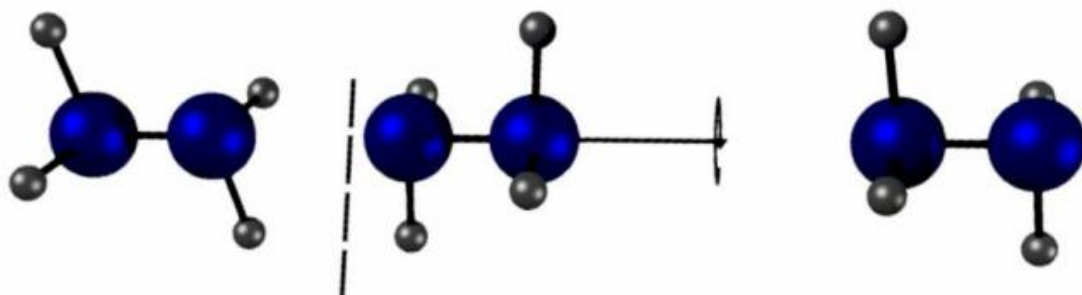
1. Кристаллическая упаковка в обоих веществах образуется за счет сильных водородных связей. Значит, А и Б – это водородные соединения сильно электроотрицательного элемента. Фтороводород – единственное водородное соединение фтора, кислород образует два таких соединения:  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а азот три:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{HN}_3$ , другие соединения крайне неустойчивы. Аммиак и фтороводород при  $25^\circ\text{C}$  газообразные, поэтому не удовлетворяют условию задачи.

Молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HN}_3$  угловые и хиральными быть не могут, т. к. если зеркало расположить в плоскости молекулы, то отражение совпадет с оригиналом.

Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$ , если она плоская, также не хиральна, но если все 4 атома не находятся в одной плоскости, то молекула хиральна, отражение можно повернуть и совместить 3 атома, но совместить все 4 не получится:



Молекула  $\text{N}_2\text{H}_4$  в конфигурации, когда электронные пары атома азота направлены в противоположные стороны не хиральна, т. к. поворот вокруг связи N–N переводит молекулу в оригинал:



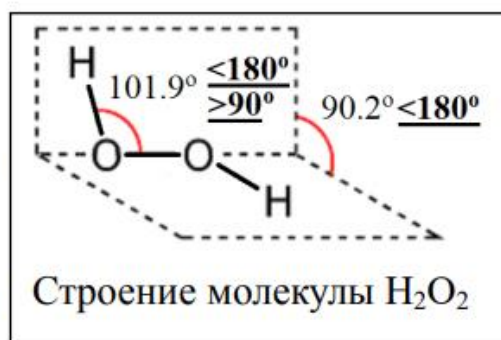


Однако небольшой разворот фрагментов  $\text{NH}_2$  вокруг связи  $\text{N}-\text{N}$  сделает молекулу хиральной.

Условию хиральности в твердом виде могут удовлетворять пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Однако гидразин представляет собой основание, а  $\text{HN}_3$  – это кислота, при их взаимодействии образуется соль  $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ , что противоречит указанной в условии неограниченной взаимной растворимости. Аналогично невозможен раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  в  $\text{HN}_3$  – т. к. они взаимодействуют друг с другом с образованием  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ .

Таким образом, **А** – это  $\text{H}_2\text{O}$ ; **Б** – это  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

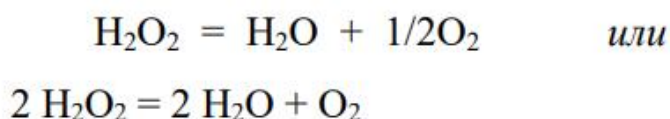
При схематичном изображении важно указать, что валентный угол  $\text{H}-\text{O}-\text{O} < 180^\circ$ , т. е. молекула не является линейной, оба угла  $\text{H}-\text{O}-\text{O}$



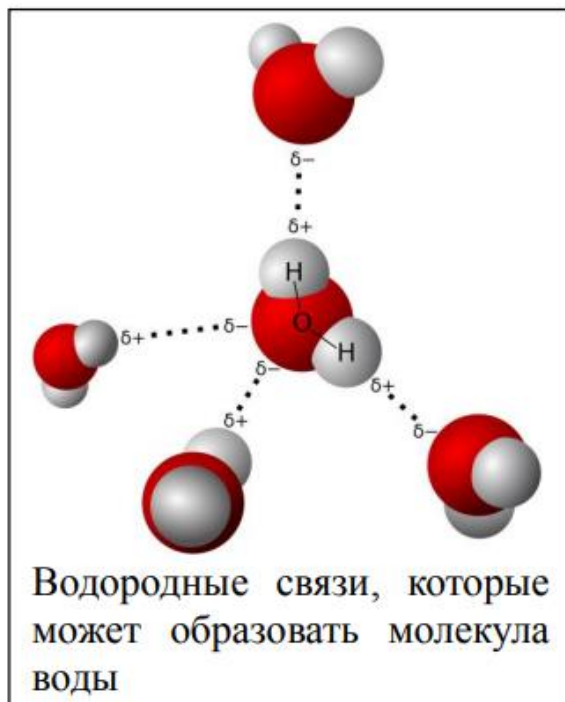
одинаковы. Кислород  $\text{sp}^3$ -гибридизован, а значит угол  $\text{H}-\text{O}-\text{O} > 90^\circ$ . Так как по условию задачи молекула хиральна, торсионный угол между плоскостями  $\text{HOO}$  и  $\text{OON}$  должен быть  $< 180^\circ$ .

В жидком состоянии или растворе в молекуле пероксида водорода может иметь место вращение относительно связи  $\text{HO}-\text{OH}$ , так что хиральность пропадает. Кристалл образован за счет водородных связей, которые не дают молекуле свободно вращаться.

2. Пероксид водорода практически всегда содержит воду, которая образуется при его диспропорционировании:

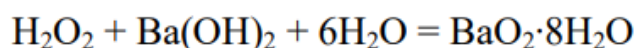


3. Число водородных связей (Н-связей) зависит от соотношения атомов водорода и неподеленных пар электронов на кислороде. В молекуле воды два атома водорода и две пары

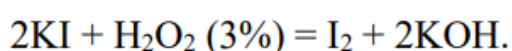


электронов у атома кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно четырем. Поскольку в воде число электронных пар и атомов водорода совпадает, в чистой воде (льду) возможно образование четырех Н-связей. В молекуле пероксида водорода два атома водорода и четыре пары электронов у двух атомов кислорода, поэтому максимальное количество Н-связей равно шести. Однако в чистом пероксиде водорода может максимально реализоваться только четыре Н-связи, поскольку для двух из четырех электронных пар нет атомов водорода.

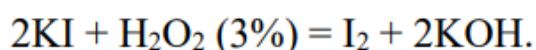
4. Пероксид водорода – чуть более сильная кислота, чем вода ( $pK_a \approx 12$ ), поскольку с кислородом в  $H_2O_2$  вместо одного протона (как в воде) связана более электроотрицательная ОН-группа. Доказательством этому может служить образование пероксида бария в водном растворе пероксида водорода:



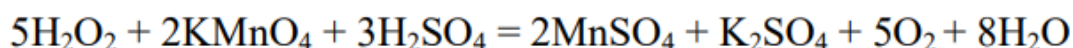
Пероксид водорода – более сильный окислитель, чем вода. Например, она выделяет иод из водного раствора иодида калия:



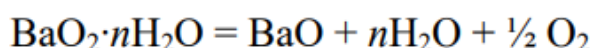
Пероксид водорода – также более сильный восстановитель, т. к. восстанавливает перманганат калия в водном растворе:



Пероксид водорода – также более сильный восстановитель, т. к. восстанавливает перманганат калия в водном растворе:

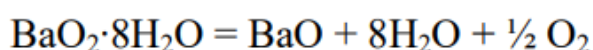


5. При разложении осадка реакция протекает ступенчато, это характерно для кристаллогидратов. Запишем состав осадка как  $BaO_2 \cdot nH_2O$ . При полном разложении образуется оксид бария:



$$потеря\ массы = \frac{n \cdot M(H_2O) + \frac{1}{2} M(O_2)}{M(BaO_2 \cdot nH_2O)} = \frac{n \cdot 18.015 + 15.999}{169.328 + n \cdot 18.015} = 0.51$$

Отсюда  $n \approx 8$ . Состав осадка  $BaO_2 \cdot 8H_2O$ :



**Система оценивания:**

<b>1</b>	Определение <b>А</b> и <b>Б</b> – по 1 баллу, в сумме 2 балла. Схема строения молекулы $\text{H}_2\text{O}_2$ – 1 балл Ограничения валентного и торсионного углов по 0.5 балла Указание на водородные связи как причину хиральности $\text{H}_2\text{O}_2$ в кристалле – 1 балл. Объяснение отсутствия хиральности в жидком состоянии – 1 балл.	<b>6 баллов</b>
<b>2</b>	Указание на воду в качестве примеси в $\text{H}_2\text{O}_2$ – 1 балл. Уравнение реакции разложения перекиси – 1 балл.	<b>2 балла</b>
<b>3</b>	Максимальное число водородных связей, которые могут образовать $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}_2$ по 1 баллу, в сумме 2; Число связей в кристаллических $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}_2$ по 1 баллу, в сумме 2;	<b>4 балла</b>
<b>4</b>	Сравнение свойств – по 1 баллу, в сумме 3 балла Уравнения реакций – по 1 баллу, в сумме 3 балла	<b>6 баллов</b>
<b>5</b>	Расчет состава <b>В</b> – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл	<b>2 балла</b>
		<b>Итого 20 баллов</b>