



# Решение задач повышенной сложности

● **Уровень**

- 1. Сульфат содержит 23,35% калия.
- 1. Определите формулу сульфата. (5 баллов)
- 2. Приведите строение его аниона. (5 баллов)
- 3. Определите состав раствора в масс. %, полученного при растворении 66,8 г сульфата в 250 мл воды. (5 баллов)

- **Решение.**

- 1. В общем виде уравнение электронейтральности будет выглядеть следующим образом:

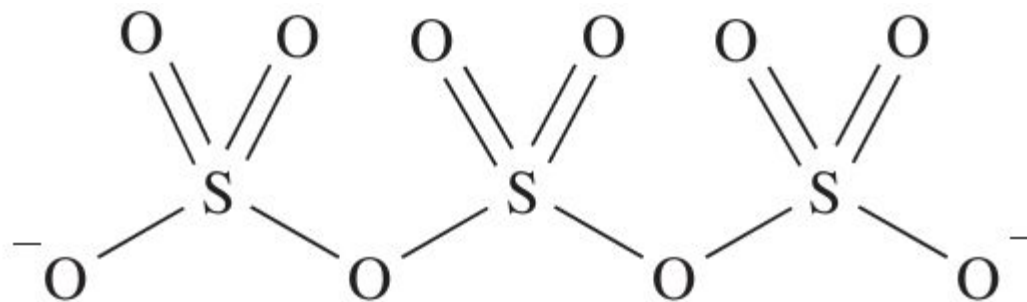
$$\frac{n(\text{Э}_1) \cdot \omega(\text{Э}_1)}{A_r(\text{Э}_1)} + \frac{n(\text{Э}_2) \cdot \omega(\text{Э}_2)}{A_r(\text{Э}_2)} + \frac{n(\text{Э}_3) \cdot \omega(\text{Э}_3)}{A_r(\text{Э}_3)} + \dots = 0$$

- где  $n(\text{Э}_i)$  - степень окисления  $i$ -го элемента (с учетом знака);  $\omega(\text{Э}_i)$  - массовое содержание  $i$ -го элемента;  $A_r(\text{Э}_i)$  - атомная масса  $i$ -го элемента, и так далее.
- Кроме того,  $\omega(\text{S}) = x\%$ ,  $\omega(\text{O}) = 100 - 23,35 - x = 76,65 - x$ .

$$\frac{+1 \cdot 23,35}{39,09} + \frac{+6 \cdot x}{32,06} + \frac{-2 \cdot (76,65 - x)}{15,99} = 0$$

- $0,5973 + 0,1871x - 0,1251(76,65 - x) = 0$
- $0,3122x = 8,9917$
- $x = 28,8$
- Таким образом,  $\omega(\text{K}) = 23,35\%$ ,  $\omega(\text{S}) = 28,89\%$ ,  $\omega(\text{O}) = 47,85\%$ .
- При условии, что нам дано 100 г сульфата,  $m(\text{K}) = 23,35 \text{ г}$ ,  $m(\text{S}) = 28,89 \text{ г}$ ,  $m(\text{O}) = 47,85 \text{ г}$ .
- $\nu(\text{K}) = 0,6 \text{ моль}$ ,  $\nu(\text{S}) = 0,9 \text{ моль}$ ,  $\nu(\text{O}) = 3 \text{ моль}$ .  $\nu(\text{K}):\nu(\text{S}):\nu(\text{O}) = 0,6:0,9:3 = 2:3:10$ .
- Формула сульфата:  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ .

## 2. Строение аниона:



- 3. При растворении  $K_2S_3O_{10}$  в воде происходит превращение трисульфата в сульфат и выделение серной кислоты:  

$$K_2S_3O_{10} + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$
- $\nu(K_2S_3O_{10}) = 66,8/334 = 0,2$  моль, тогда  $\nu(K_2SO_4) = 0,2$  моль,  $\nu(H_2SO_4) = 0,4$  моль.
- $m(K_2SO_4) = 0,2 \cdot 174 = 34,8$  г,  $m(H_2SO_4) = 0,4 \cdot 98 = 39,2$  г.
- Состав раствора:  $\omega(K_2SO_4) = 34,8/316,8 = 0,1098$ ,  $\omega(H_2SO_4) = 39,2/316,8 = 0,1237$ .
-

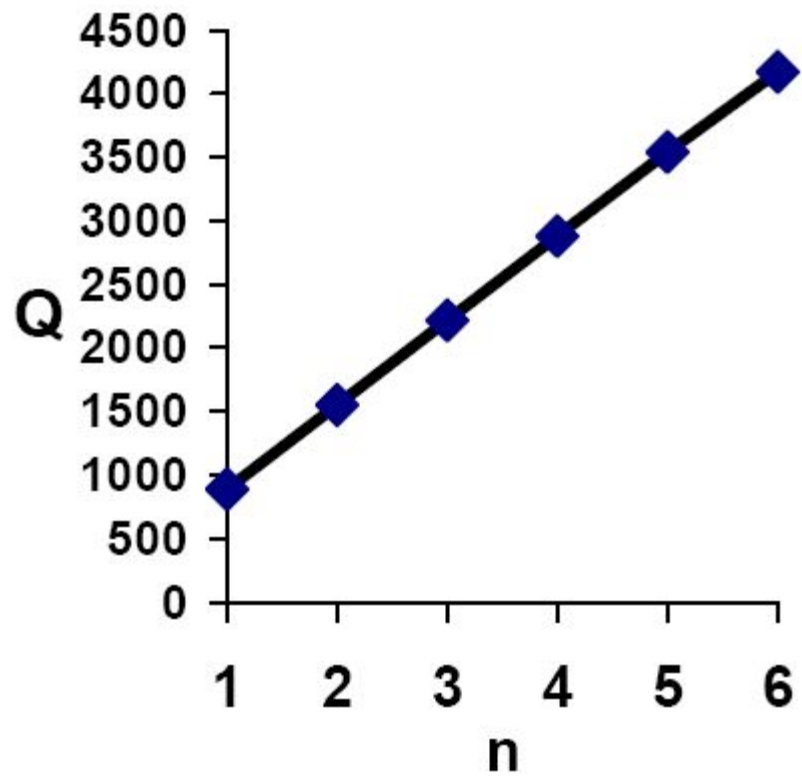
- 2. Известны мольные теплоты сгорания ( $Q$ ) первых шести членов нормального ряда алканов ( $C_n H_{2n+2}$ ) с неразветвленной углеродной цепью.

n	1	2	3	4	5	6
Q, кДж/моль	889,5	1549,9	2217,9	2879,2	3541,2	4171,6

- 1. Выведите зависимость  $Q$  от  $n$ . (5 баллов)
- 2. Выведите формулу, которая выражает мольные теплоты сгорания алканов, через энергии связей C–H, C–C, O–H, O=O, C=O и значение  $n$ , и служит теоретическим обоснованием установленной Вами зависимости. (5 баллов)
- 3. Рассчитайте мольную теплоту сгорания  $n$ -декана. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки полученного Вами значения, если известно, что экспериментально определенная величина теплоты сгорания  $n$ -декана равна -6855,5 кДж/моль. (5 баллов)
- Всего 15 баллов

- 1. Построим график зависимости  $Q$  от  $n$ :
- Имеет место линейная зависимость  $Q = An + B$ , где  $A = 662,9$ ,  $B = 226,5$ .
- 2.  $C_n H_{2n+2} + [(3n+1)/2]O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$ .
- Выразим мольную теплоту сгорания через мольные энергии связей ( $E$ ):
- $Q = 2nE(C=O) + (2n+2)E(O-H) - (n-1)E(C-C) - (2n+2)E(C-H) - [(3n+1)/2]E(O=O)$ .
- Отсюда  $Q = n\{2E(C=O) + 2E(O-H) - 2E(C-H) - E(C-C) - 3/2E(O=O)\} + \{2E(O-H) + E(C-C) - 2E(C-H) - 1/2E(O=O)\}$ . (1)
- При выводе формулы использовали предположение, что при переходе от одного алкана нормального ряда к другому энергии связей  $C-H$ ,  $C-C$  неизменны.
- 3. Мольная теплота сгорания  $n$ -гексадекана  $C_{16}H_{34}$   $Q = 16 \cdot 662,9 + 226,5 = 10832,9$  (кДж/моль).
- Абсолютная погрешность  $\Delta = 10832,9 - 10709,2 = 123,7$  (кДж/моль),
- относительная погрешность  $\delta = [123,7/10709,2] \cdot 100\% = 1,16\%$ .



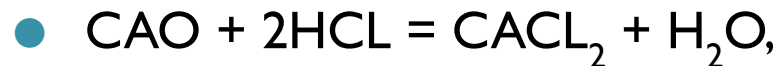
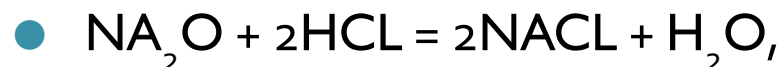


## ● II уровень

- 3. На смесь массой 71,70 г, состоящей из оксида натрия, оксида кальция и диоксида кремния, подействовали избытком раствора хлоридной кислоты. При этом образовалось 34,20 г хлоридов и нерастворившийся остаток массой 54 г.
- 1. Рассчитайте массу 40%-го раствора фторидной кислоты, которая необходима для взаимодействия с исходной смесью оксидов. (8 баллов)
- 2. Объясните изменение температур кипения в ряду галогенводородов HF (19,5°C), HCl (-85,1°C), HBr (-66,8°C), HI (-50,9°C). (3 балла)
- 3. Опишите строение фтороводорода в жидком состоянии и объясните образование кислых солей фторидной кислотой. (4 балла)
- 4. Объясните, почему фтор, в отличие от хлора, брома и иода, не образует кислоты состава HFO<sub>n</sub>. (1 балл)
- 5. Приведите формулы кислот галогенов в степени окисления +7 и объясните причину их отличия. (2 балла)
- 6. Опишите структуру материала, который образуется при нагревании до 1200°C, а затем охлаждении до комнатной температуры исходной смеси оксидов. (2 балла)

- **Решение.**

- 1. ОПРЕДЕЛИМ СОСТАВ СМЕСИ ОКСИДОВ:



- $\text{SiO}_2 + \text{HCl} \neq$  РЕАКЦИЯ НЕ ИДЕТ.

- НЕРАСТВОРИВШИЙСЯ ОСТАТОК -  $\text{SiO}_2$ .  $M(\text{SiO}_2) = 54 \text{ Г}, v(\text{SiO}_2) = 54/60 = 0,9 \text{ МОЛЬ}.$

- МАССА  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  СОСТАВЛЯЕТ  $71,70 - 54 = 17,70 \text{ Г}.$

- ПУСТЬ  $v(\text{Na}_2\text{O}) = X \text{ МОЛЬ}, v(\text{CaO}) = Y \text{ МОЛЬ}.$  ТОГДА  $v(\text{NaCl}) = 2X \text{ МОЛЬ}, v(\text{CaCl}_2) = Y \text{ МОЛЬ}.$

- СОСТАВЛЯЕМ СИСТЕМУ УРАВНЕНИЙ:

- $62X + 56Y = 17,70$

- $58,5 \cdot 2X + 111Y = 34,20$

- РЕШЕНИЕМ СИСТЕМЫ ЯВЛЯЕТСЯ:  $X = 0,15; Y = 0,15; v(\text{Na}_2\text{O}) = 0,15 \text{ МОЛЬ}, v(\text{CaO}) = 0,15 \text{ МОЛЬ}.$

- В растворе фторидной кислоты протекают реакции:
- $\text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF} = 2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{CaO} + 2\text{HF} = \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,
- $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} (\text{КОНЦ.}) = \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ .
- $\nu(\text{HF}) = 0,15 \cdot 2 + 0,15 \cdot 2 + 0,9 \cdot 6 = 6 \text{ МОЛЬ}$ .  $M(\text{HF}) = 6 \cdot 20 = 120 \text{ Г}$ .
- $M(\text{HF})_{\text{р.р}} = 120/0,4 = 300 \text{ Г}$ .
- 2. Температуры кипения в ряду галогенводородов  $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$  последовательно возрастают, что объясняется ростом массы и размеров молекул, из-за чего усиливается межмолекулярное взаимодействие и, как следствие, повышаются температуры плавления и кипения. Однако для  $\text{HF}$  значения температур плавления и кипения, полученные экстраполяцией в ряду однотипных соединений  $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ , оказываются существенно ниже найденных экспериментально. Аномально высокие температуры плавления и кипения фтороводорода объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами  $\text{HF}$ . Твердый фтороводород состоит из зигзагообразных полимерных цепей. В жидком и газообразном  $\text{HF}$  вплоть до  $57^\circ\text{C}$  присутствуют олигомеры от  $(\text{HF})_2$  до  $(\text{HF})_6$ . Для  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена.

- 3. Жидкий HF состоит из полимерных цепей  $(\text{HF})_n$  различной длины, а также некоторого количества димеров  $\text{H}_2\text{F}_2$  и, возможно, циклических тетрамеров  $\text{H}_4\text{F}_4$  и гексамеров  $\text{H}_6\text{F}_6$ . В отличие от воды фрагменты  $(\text{HF})_n$  не образуют трехмерного каркаса, поэтому он обладает меньшей вязкостью по сравнению с водой. Жидкий фтороводород проводит электрический ток, что объясняется равновесием  $3\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+ + \text{HF}_2^-$ .
- Высокая диэлектрическая проницаемость жидкого фтороводорода ( $\epsilon = 83,6$  при  $0^\circ\text{C}$ ), низкая вязкость и широкий температурный интервал жидкого состояния делают его хорошим неводным растворителем для большого числа соединений.
- Образование водородных связей объясняется существованием кислых фторидов (или гидрофторидов), не имеющих аналогов среди солей, производных других галогеноводородных кислот. В гидрофторидах, например в  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  анион  $\text{HF}_2^-$  содержит два иона фтора, соединенных симметричной водородной связью, т.е. оба расстояния H-F в группировке  $\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}$  одинаковы. Это довольно редкое явление: как правило, водородные связи не симметричны.
- Гидрофториды имеют относительно низкую температуру плавления. Так,  $\text{KHF}_2$  плавится при  $\sim 200^\circ\text{C}$ , а средняя соль KF - при  $\sim 700^\circ\text{C}$ . Низкая температура плавления гидрофторидов ЩЭ - причина их практической важности для технологии. Например, при электролизе расплавов фторидов с целью получения молекулярного фтора экономически целесообразно использовать  $\text{KHF}_2$  или  $\text{KH}_2\text{F}_3$ , а не KF.

- 4. Причиной отсутствия у фтора кислоты состава  $\text{HFO}_n$  и неустойчивости кислородных соединений фтора, как и всех галогенов, является принадлежность обоих партнеров по химической связи к числу наиболее электроотрицательных элементов ПС. Именно фтор (4,1) и кислород (3,5) имеют самое высокое значение электроотрицательности, что обостряет их конкуренцию за электронную плотность при образовании связи F-O и делает эту связь непрочной.
- Положение усугубляется еще и тем, что фтор не способен образовывать кратные связи, в том числе с кислородом, из-за отсутствия у фтора свободных орбиталей, и поэтому кислород не может, реагируя со фтором, реализовать свою склонность к двоевязанности. К тому же одинарные ковалентные связи, в которые вступает кислород (например, связь O-O в  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), непрочны. Реагируя с другими соседями по периоду, тоже высокоэлектроотрицательными азотом и углеродом, кислород образует с ними кратные связи, благодаря наличию у N и C не полностью занятых электронами  $2p$ -орбиталей. Это объясняет значительно большую прочность кислородных соединений азота и углерода по сравнению с такими же соединениями галогенов, особенно фтора.

- 5. В степени окисления +7 хлор образует кислоту  $\text{HClO}_4$ , бром -  $\text{HBrO}_4$ , иод -  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . Структура  $\text{H}_5\text{IO}_6$  в отличие от  $\text{HClO}_4$  построена из октаэдров  $(\text{HO})_5\text{IO}$ , связанных между собой водородными связями  $\text{H}-\text{O} \cdots \text{O}$  в трехмерный каркас. Известны и другие йодные кислоты: *мета-*  $\text{HIO}_4$ , *мезо-*  $\text{H}_3\text{IO}_5$  и трийодная  $\text{H}_7\text{IO}_7$ , также построенные из октаэдров  $(\text{HO})_5\text{IO}$ , соединенных друг с другом в бесконечные цепи.
- Общая формула гидроксидов –  $\text{Э}-(\text{OH})_x$ , где  $x$  – степень окисления элемента. Максимальное значение  $x = 8$ , однако координационные сферы с большим числом гидроксогрупп неустойчивы. Повышение устойчивости достигается путем уменьшения координационного числа за счет отщепления одной или нескольких молекул воды. Чем выше степень окисления элемента, а следовательно, меньше размер иона, тем большее число молекул воды отщепляется для обеспечения устойчивости координационной сферы. Если для гидроксида хлора устойчивой является структура  $\text{Cl}(\text{OH})_7 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_4$ , для гидроксида иода характерно увеличение количества связанных гидроксоанионов, что обусловлено достаточно большим атомным радиусом иода. Для р-элементов 5-го периода вообще характерны более богатые водой гидратные формы. Так, наряду с  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  известна и ортотеллуровая кислота  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  ( $\text{Te}(\text{OH})_6$  без потери молекул воды), а для иода кроме  $\text{HIO}_4$  известна и  $\text{H}_5\text{IO}_6$  с потерей всего 1 молекулы воды от гидроксида номинального состава  $\text{I}(\text{OH})_7$ .

- 6. При нагревании до  $1200^{\circ}\text{C}$ , а затем охлаждении до комнатной температуры исходной смеси оксидов образуется стекло.  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + 6\text{SiO}_2 \xrightarrow{-(t^{\circ})} \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ .
- Стекло представляет собой однородную систему, аналогичную истинному раствору. Это переохлажденная жидкость с «замороженной» структурой. Иногда стекла называют аморфными веществами, но в отличие от настоящих аморфных веществ в них имеется некоторая упорядоченность в расположении кремнекислородных тетраэдров. Однако структура стекла, в отличие от структуры кристалла, не симметрична и не периодична, поэтому стекла рентгеноаморфны.
- Стекла представляют собой неравновесные системы, поскольку образуются путем переохлаждения расплавов. Запас энергии стеклообразной системы больше, чем кристаллической, поэтому в благоприятных температурных условиях стекла способны к кристаллизации. Чем больше способность к самопроизвольной кристаллизации, тем более быстрое охлаждение приходится применять, чтобы перевести расплав в стеклообразное состояние.
- Стеклообразное состояние является промежуточным между кристаллическим и жидким. Стекла, в отличие от кристаллических веществ, не имеют определенной температуры плавления и затвердевают постепенно.
- Основу структуры силикатного стекла составляют тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$ . Как и в кристаллических силикатах, они связаны друг с другом через общие кислородные атомы. В стекле каждый атом имеет определенное число ближайших соседей, т.е. содержатся те или иные структурные единицы. Однако структурная единица регулярно не повторяется. В натриевом стекле ионы натрия размещаются в пустотах стеклообразной структуры, преимущественно вблизи от атомов кислорода, связанных только с одним атомом кремния. Таким образом компенсируется координационная ненасыщенность последних. Каждый ион натрия окружен в среднем шестью атомами кислорода. Ионы натрия в каркасе стекла распределены статистически.





10 клас

## II уровень

- 4. В прозрачный сосуд (1) объемом 2,00 л поместили при 20°C а г жидкого углеводорода **A**, после чего ввели б г газообразного простого вещества **B**. Сосуд соединили с манометром, герметично закрыли и нагрели до 100°C - манометр показал 1,00 атм (101325 Па). Выдерживание при этой температуре в течение 24 часов в темноте не привело к изменению давления в сосуде. Затем сосуд в течение 0,5 часа при 100°C освещали УФ-лампой, после чего охладили до 20°C и открыли кран, соединяющий сосуд (1) с точно таким же сосудом (2), предварительно заполненным воздухом при 20°C. В результате давление в сосуде (2) упало в 2 раза при неизменной температуре. Известно, что вещества **A** и **B** имеют близкие молекулярные массы (отличие не превышает 10%).
- При расчетах пренебречь давлением паров твердых веществ при 20°C и отклонением свойств газов от идеальных.
- 1. Установите вещества **A** и **B**, а также их массы (а и б). (8 баллов)
- 2. Укажите, какое органическое вещество (**B**) образовалось в реакции? Назовите его и приведите уравнение реакции. (3 бала)
- 3. Приведите механизм реакции образования вещества **B**. Укажите тип реакции (3 балла)
- 4. Объясните, почему вещества **A** и **B** не реагируют в темноте даже при 100°C? (2 балла)
- 5. Возможно ли взаимодействие **A** и **B** с образованием других веществ? Если да, то укажите условия реакции, ее тип, приведите уравнение реакции и механизм процесса. (2 бала)
- 6. Укажите, каким способом в настоящее время получают углеводород **A** в промышленности? (1 балл)
- 7. Какое применение нашло вещество **B**? Какова причина его высокой биологической активности? (1 балл)

# Решение:

- 1-2. Формулы газообразных простых веществ и их молекулярная масса (за исключением благородных газов):  
 $M_r(\text{H}_2) = 2$ ,  $M_r(\text{N}_2) = 28$ ,  $M_r(\text{O}_2) = 32$ ,  $M_r(\text{F}_2) = 38$ ,  $M_r(\text{Cl}_2) = 71$ .
- Наиболее легкие углеводороды, жидкие при  $20^\circ\text{C}$ , содержат 5 атомов С в молекуле, значит, молекулярная масса простого вещества (минимальная) может быть  $(1,0 \pm 0,1)(12 \cdot 5 + 1y)$ , где  $y$  – число атомов водорода. Для изопрена  $M_r = 12 \cdot 5 + 8 = 68$ ,  $M_r(\text{пр. в.}) \approx 68 \pm 10\% = 68 \pm 7$ . Подходит только хлор. Отсюда:  $M_r(\text{C}_x\text{H}_y) = 71 \pm 7,1$ ,  $63,9 \leq M_r(\text{C}_x\text{H}_y) \leq 78,1$ ,  $x = 5$  или  $6$ .

- После реакции давление в сосуде (1) упало практически до нуля, поэтому  $C_xH_y$  не может быть алканом (в этом случае выделялся бы хлороводород). Алкены, алкины и другие олефины реагируют с хлором и без освещения. Значит,  $C_xH_y$  – ароматический углеводород. Единственная возможность – бензол ( $M_r = 78,1$ ). Падение давления в сосуде (1) практически до нуля означает, что бензол и хлор были взяты в эквивалентном соотношении и прореагировали нацело (бензол при  $20^\circ\text{C}$  имеет значительное давление насыщенных паров, так что он не мог быть взят в избытке)
- $C_6H_6$  (А) +  $3Cl_2$  (Б)  $\xrightarrow{\text{УФ}}$   $C_6H_6Cl_6$  (В) (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан)
- При  $100^\circ\text{C}$  и  $p = 1$  атм и бензол, и хлор находились в газовой фазе, поэтому:
- $n = PV/RT = 1 \cdot 2 \text{ атм} \cdot \text{л} \cdot \text{моль} \cdot \text{К} / 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot 373 \text{ К} = 0,0653$  моль
- $a = 0,25n \cdot 78,1 = 1,28$  г
- $b = 0,75n \cdot 70,9 = 3,48$  г

- 3. Радикальное присоединение ( $A_R$ ).
- 4. Ароматическая  $\pi$ -система бензола энергетически очень выгодна – на разрушение требуются большие дополнительные затраты энергии. При  $100^\circ\text{C}$  энергия молекул недостаточна для взаимодействия.
- 5. Да. В присутствии кислот Льюиса, например, хлорида алюминия (катализатор) идет реакция электрофильного замещения ( $S_E$ )
- 6. Из каменноугольной смолы при коксовании угля и из продуктов риформинга (нагревание бензиновых фракций в присутствии платины, при котором происходят дегидроциклизация алканов и последующая ароматизация циклоалканов).
- 7. Сильный инсектицид. Полагают, что он является антиметаболитом мезо-инозита, относящегося к витаминам группы В.

### III уровень

- Многотоннажное промышленное производство основано на обратимой реакции  $X_2 + 3Y_2 \rightleftharpoons 2XY_3$  ( $\Delta H < 0$ ).
- 1. Расшифруйте уравнение реакции и укажите, на каком производстве оно используется. (2 балла)
- 2. Напишите выражения для скоростей прямой и обратной реакций. (4 балла)
- 3. Выведите выражение для соотношения констант скоростей прямой и обратной реакции в момент, когда они протекают с одинаковой скоростью. Как называется это соотношение? (4 балла)
- 4. Как изменится выход продукта реакции, если: а) увеличить давление в реакторе; б) добавить дополнительное количество катализатора. (4 балла)
- 5. Объясните, почему в промышленных условиях данную реакцию проводят при высокой температуре, несмотря на то, что  $\Delta H < 0$ . (4 балла)
- 6. Продукт данной реакции служит исходным сырьем для получения важной минеральной кислоты. Приведите уравнения реакций, которые лежат в основе получения этой кислоты. (10 баллов)
- 7. Элементы X и Y образуют между собой и другие соединения. Назовите эти соединения и приведите их строение. (4 балла)

# Решение:

- 1. Речь идет о реакции получения аммиака:  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ . Этот процесс реализуется в производстве синтетического аммиака.
- 2. *Скорость химической реакции при постоянной температуре пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*
- Выражения для скоростей прямой и обратной реакций для реакции  $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$ ,  $v_1 = k_1[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ ,  $v_2 = k_2[\text{C}]^p[\text{D}]^q$ .

- $k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$  или  $K = k_1/k_2 = ([C]^p[D]^q)/([A]^m[B]^n)$ .
- 4. а) если увеличить давление в реакторе, равновесие сместится в сторону, где давление будет ниже, в случае реакции синтеза аммиака – в сторону образования продукта реакции  $\text{NH}_3$ , выход продукта реакции увеличится.
- б) добавление дополнительного количества катализатора не будет влиять на выход продукта реакции, катализатор ускоряет достижение состояния равновесия, т.е. ускоряет и прямую и обратную реакции.
- 5. Поскольку реакция  $\text{N}_2 + 3\text{H}_{2(\Gamma)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\Gamma)} + 91,8 \text{ кДж}$  экзотермическая, то, исходя из принципа Ле Шателье, ясно, что чем ниже температура процесса, тем больше равновесное состояние будет сдвигаться в сторону образования аммиака и можно предположить, что следует максимально понижать температуру. Но в действительности все обстоит сложнее: при низких температурах реакция протекает очень медленно (практически не идет), поэтому приходится принимать компромиссное решение. Поскольку для установления оптимального состояния равновесия реакции требуется низкая температура, а для достижения удовлетворительной скорости - высокая, на практике процесс проводят при температуре  $500^\circ\text{C}$ .
- 6. А)  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  ( $800^\circ\text{C}$ , КАТ. РТ/РН),
- Б)  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$  (КОМН.).
- В)  $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (РАЗБ.  $\text{HNO}_3$ , ГОР.) =  $4\text{HNO}_3$  (КОНЦ.).
- 7. Другие соединения азота с водородом: гидразин -  $\text{N}_2\text{H}_4$  и азидоводород -  $\text{HN}_3$ .

11 класс

Уровень

- 1. В соединении  $\text{CaX}_2\text{Y}_2$  массовая доля кальция равна 28,0%, а в соединении  $\text{CaXY}_2$  – 31,5%.
- 1. Определите элементы X и Y. Напишите формулы и назовите указанные соединения. (6 баллов)
- 2. Укажите степени окисления всех элементов в этих соединениях. (2 балла)
- 3. Приведите уравнения реакций, которые протекают при нагревании этих соединений. (5 баллов)
- 4. Объясните, почему соединение  $\text{CaX}_2\text{Y}_2$  не следует хранить на воздухе. (2 балла)
- *Всего 15 баллов*



- **Решение.**
- 1. Пусть  $M(\text{CaX}_2\text{Y}_2) = 40 + 2x + 2y$ ,  $M(\text{CaXY}_2) = 40 + x + 2y$ .
- Составим систему уравнений:
- $0,28(40+2x+2y) = 40$
- $0,315(40+x+2y) = 40$
- решением которой будут:  $x = 16$  (O),  $y = 35,5$  (Cl).
- Тогда  $\text{CaX}_2\text{Y}_2$  -  $\text{CaO}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , гипохлорит кальция;  $\text{CaXY}_2$  -  $\text{CaOCl}_2$  или  $\text{Ca}(\text{Cl})\text{OCl}$  гипохлорит-хлорид кальция.
- 2.  $\text{Ca}^{+2}(\text{O}^{-2}\text{Cl}^{+1})_2$ ,  $\text{Ca}^{+2}(\text{Cl}^-)\text{O}^{-2}\text{Cl}^{+1}$ .
- 3.  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$ .
- $6\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} = 5\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ .
- $\text{CaOCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$ .
- 4.  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  не следует хранить на воздухе, т.к. это вещество активно поглощает углекислый газ и разлагается под действием солнечного света
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HClO}$  (комн.)
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$  (hv).
-

- 2. Некоторое вещество характеризуется следующими свойствами:
- может растворяться в воде и спирте;
- реагирует с аммиачным раствором оксида серебра;
- обесцвечивает бромную воду и розовый раствор перманганата калия;
- окисляется кислородом и реагирует с гидросульфитом натрия.
- Если 1,12 г этого вещества растворить в 250 мл воды, то 10 мл этого раствора способно обесцветить 25,6 мл 0,005 М раствора перманганата калия в кислой среде. Такая же аликвота может быть оттитрована 20,0 мл 0,04 М раствора хлороводорода.
- 1. Определите, что это за вещество. Ответ подтвердите расчетом. (6 баллов)
- 2. Приведите уравнения реакций, соответствующие условию задачи. (6 баллов)
- 3. Объясните, можно ли это вещество оттитровать щелочью. (3 балла)
- *Всего 15 баллов*

- **Решение.**

- 1. а)  $\nu(\text{MnO}_4^-) = 0,0256 \cdot 0,05 = 1,28 \cdot 10^{-3}$  (моль)

- $\nu_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1,28 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 6,4 \cdot 10^{-3}$  (моль),  $\nu_{\text{ЭКВ}}(\mathbf{X}) = \nu_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-)$

- В 1,12 г вещества **X** содержится  $6,4 \cdot 10^{-3} \cdot 250/10 = 0,16$  (моль) эквивалентов.

- $M_{\text{ЭКВ}}(\mathbf{X}) = 1,12/0,16 = 7$  (г/моль)

- б)  $\nu(\text{HCl}) = 0,02 \cdot 0,04 = 8 \cdot 10^{-4}$  (моль),  $\nu_{\text{ЭКВ}}(\mathbf{X}) = \nu_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = 8 \cdot 10^{-4}$  (моль)

- В 1,12 г вещества **X** содержится  $8 \cdot 10^{-4} \cdot 250/10 = 0,02$  (моль) эквивалентов.

- $M_{\text{ЭКВ}}(\mathbf{X}) = 1,12/0,02 = 56$  (г/моль)

- Следовательно, **X** выступает как в роли восстановителя, так и в роли основания. При этом молярные массы возможных эквивалентов **X** относятся как:

- $M_{\text{ЭКВ}}(\text{осн.}):M_{\text{ЭКВ}}(\text{восст}) = M \cdot f_{\text{ОСН}}:M \cdot f_{\text{ВОССТ}} = f_{\text{ОСН}}:f_{\text{ВОССТ}} = 56:7 = 8:1$  (где  $f$  - фактор эквивалентности)

- Единственный реальный вариант:  $f_{\text{ОСН}} = 1, f_{\text{ВОССТ}} = 1/8$ .

- Молярная масса **X** в таком случае составит  $M = M_{\text{ЭКВ}} : f = 56$  (г/моль).
- Для процесса окисления можно предположить следующие 8-электронные переходы:
  - $-1 \rightarrow +7$  не реализуется в этих реакциях
  - $-2 \rightarrow +6$   $\text{HS}^-$  (ат. масса Se > 56)
  - $-3 \rightarrow +5$   $\text{NH}_3$  - не окисляется перманганатом
  - $\text{PH}_3$  - не титруется кислотой (ат. масса As > 56)
  - $-4 \rightarrow +4$   $\text{CH}_4$  ?  $\text{SiH}_4$  ? (ат. масса Ge > 56)
- Если **X** содержит  $\text{HS}^-$  - ионы, то  $56 - 1 - 32 = 23$  (г/моль), что совпадает с атомной массой натрия.
- Тогда **X** -  $\text{NaHS}$ .

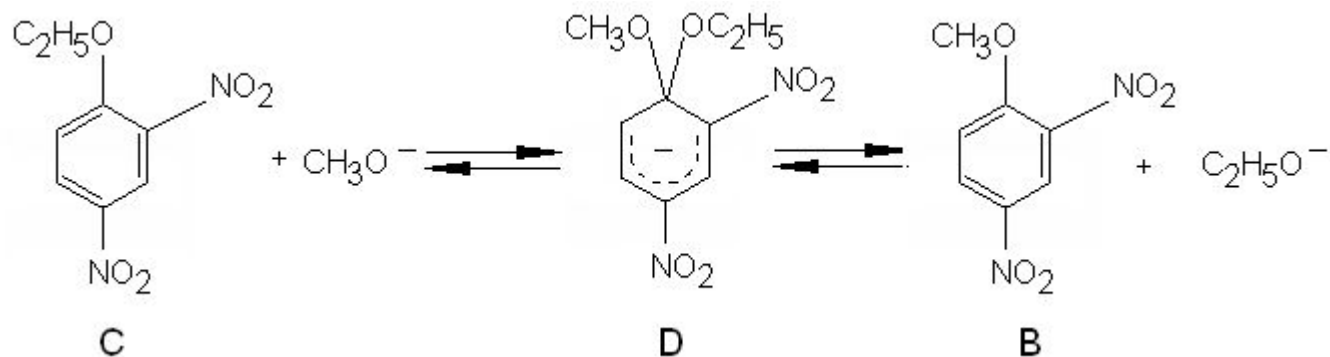
- 2.
- $\text{NaHS} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = \text{Ag}_2\text{S}\downarrow + 4\text{NH}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaHS} + \text{Br}_2 = \text{NaBr} + \text{S} + \text{HBr}$
- $5\text{HS}^- + 8\text{MnO}_4^- + 19\text{H}^+ = 5\text{SO}_4^{2-} + 8\text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$
- $\text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$
- $2\text{NaHS} + 2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 3. Щелочью оттитровать раствор NaHS невозможно, т.к. сероводород по второй стадии диссоциации - очень слабая кислота ( $K_{\text{all}} = 10^{-13}$ ).

# 11 класс

- 3. При нитровании хлорбензола смесью концентрированных азотной и серной кислот при нагревании происходит образование соединения **A**, имеющего три типа атомов водорода (по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ).  
Обработка **A** метилатом натрия в метаноле приводит к образованию **B**, а при обработке **A** этилатом натрия в этаноле образуется соединение **C**.  
Растворение **B** в этаноле и **C** в метаноле и выдерживание полученных растворов в течение длительного времени в присутствии каталитических количеств соответствующих алкоголятов приводит к образованию смесей **E** одинакового качественного, но разного количественного состава. При изучении механизма этих процессов было обнаружено, что в обоих случаях образуется одно и то же промежуточное соединение **D**.
- 1. Изобразите структуры **A**, **B**, **C** и **D**, укажите качественный состав **E**. (10 баллов)
- 2. Напишите, какое ароматическое соединение будет преобладать в смеси **E** при ее получении из: а) **B**; б) **C**. (8 баллов)
- 3. Соединение **A** в присутствии влаги обладает раздражающим действием на слизистые оболочки. Объясните это явление, ответ подтвердите уравнением реакции. (2 балла)
- *Всего 20 баллов*

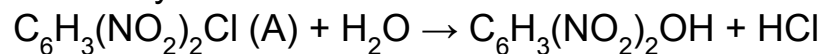
# Решение:

- Исходя из наличия в **A** трех типов атомов водорода можно сделать вывод, что при данных условиях нитрования образуется динитропроизводное. Учитывая правила ориентации в реакциях электрофильного ароматического замещения можно сделать вывод, что **A** - 2,4-динитрохлорбензол. При действии на **A** алкоголята натрия в соответствующем спирте протекает нуклеофильное замещение хлора с образованием 1-метокси-2,4-динитробензола (2,4-динитроанизола) (**B**) и 1-этокси-2,4-динитробензола (2,4-динитрофенетола) (**C**). Образование смесей одинакового состава при выдерживании **B** и **C** в спирте в присутствии соответствующего алкоголята означает, что реакции представляют собой обмен группы -OMe на группу -OEt в **B** и группы -OEt на группу -OMe в **C**. Катализ реакции алкоголятами и образование одного и того же промежуточного продукта свидетельствует, что реакции протекают через промежуточный продукт (**D**). Механизм реакции заключается в нуклеофильной атаке алкокси-группы по атому углерода бензольного кольца, связанного с кислородом, которая приводит к потере ароматичности и образованию **D** (комплекс Мейзенгеймера, по имени исследователя, который изучал реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду и впервые доказал образование подобных структур). Далее этот ион отщепляет одну из алкокси-групп (-OMe или -OEt), восстанавливая ароматическую структуру и превращаясь в **E** - смесь **B** и **C**.



тем, что в растворе существует равновесие:  $C_2H_5OH + CH_3O^- \rightleftharpoons C_2H_5O^- + CH_3OH$ . При большом избытке этанола равновесие (2) смещено вправо, т.е. в растворе этилатионов больше, чем метилатионов, поэтому равновесие (1) смещено влево. Соответственно, в метаноле равновесие (1) смещено вправо. В результате при обработке В этанолом в присутствии этилата натрия в продуктах реакции будет выше содержание С, а при обработке С метанолом в присутствии метилата натрия будет выше содержание В.

В 2,4-динитрохлорбензоле атом хлора обладает высокой подвижностью, обусловленной наличием в бензольном кольце двух сильных акцепторных заместителей. Это соединение легко гидролизуется в присутствии следов влаги с образованием  $HCl$ , поэтому обладает раздражающим действием на слизистую оболочку.



А: 2,4-динитрохлорбензол.

В: 1-метокси-2,4-динитробензол.

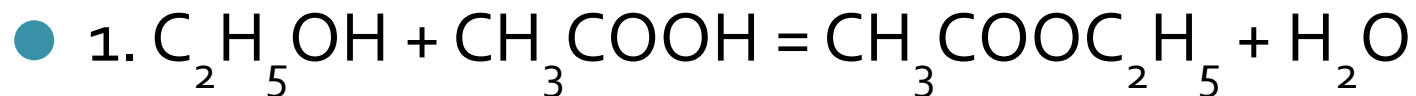
С: 1-этоксид-2,4-динитробензол.

Е: смесь 1-метокси-2,4-динитробензола и 1-этоксид-2,4-динитробензола.



- 4. Реакция взаимодействия этилового спирта и уксусной кислоты является реакцией второго порядка. Для проведения реакции смешали равные объемы растворов этилового спирта и уксусной кислоты, в которых концентрация веществ равна 2 моль/л.
- 1. Напишите уравнение реакции этерификации. (4 балла)
- 2. Определите выход продукта реакции, если после ее протекания концентрация эфира в растворе равна 0,3 моль/л. (8 баллов)
- 3. Укажите, как можно увеличить выход продукта данной реакции. (3 бала)
- 4. Зависимость концентрации реагирующих веществ от времени протекания для реакции второго порядка описывается уравнением . Определите время за которое реакция пройдет на 30%, если при некоторой температуре константа скорости реакции равна  $1,52 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ . (5 баллов)
- Всего 20 баллов

- **Решение.**



- 2.  $c(\text{к-ты}) = c(\text{спирта}) = 1 \text{ моль/л}$  - при сливании растворов, тогда  $\eta = 0,3/1 = 0,3$  или 30%.

- 3. Сульфатную кислоту добавляют в качестве катализатора и водоотнимающего реагента.

- Эта реакция является обратимой. Для того, чтобы осуществить прямую реакцию, то есть получить эфир, нужно удалять воду из реакционной смеси (например, перегонкой).

- 4.

- $1/0,3 = 1 + 1,52\tau;$

- $\tau = 1,54 \text{ мин.}$

# 11 класс

- 5. Соединение **А** состава  $C_4H_8O$  реагирует с водным раствором перманганата калия, бромной водой и газообразным бромоводородом, образуя соединения **Б, В, Г**. При нагревании **Б, В, Г** с водой во всех трех реакциях образуется органическое соединение **Д**. При этом в двух водных растворах содержится вещество **Е**, а в третьем - вещество **Ж**. Одно из веществ (**Е** или **Ж**) при взаимодействии с **Д** в присутствии кислоты образует соединения **Х** и **У**, состава  $C_4H_{10}O_2$  и  $C_6H_{14}O_2$ .
- 1. Напишите структурные формулы всех устойчивых ациклических соединений состава  $C_4H_8O$ . (7 баллов)
- 2. Выберите из этих изомеров формулы тех соединений, которые будут реагировать со всеми тремя названными реагентами. (7 баллов)
- 3. Установите структурную формулу вещества **А**. (6 баллов)
- 4. Напишите схемы описанных в задании превращений. (6 баллов)
- 5. Предложите несколько способов получения вещества **А**. (4 балла)
- *Всего 30 баллов*

# Решение:

- 1. Вещества состава  $C_4H_8O$  принадлежат к гомологическим рядам  $C_nH_{2n}O$  и должны иметь либо двойную связь  $C=C$  или  $C=O$ , либо циклическое строение. Ациклические соединения могут относиться к классу карбонильных соединений:  $CH_3CH_2CH_2CHO$  (1),  $(CH_3)_2CHCHO$  (2);  $CH_3CH_2COCH_3$  (3); непредельных спиртов:  $CH_2=CHCH_2CH_2OH$  (4);  $CH_2=C(CH_3)CH_2OH$  (5); *цис*- и *транс*- $CH_2CH=CHCH_2OH$  (6,7);  $CH_2=CHCH(OH)CH_3$  (8); непредельных эфиров:  $CH_2=CHCH_2-O-CH_3$  (9); *цис*- и *транс*- $CH_3CH=CH-O-CH_3$  (10,11),  $CH_2=C(CH_3)-O-CH_3$  (12);  $CH_2=CH-O-CH_2CH_3$  (13).
- 2. Все непредельные соединения 4 - 13 будут реагировать с  $KMnO_4$ ,  $HBr$  и  $Br_2$  (карбонильные соединения 1 - 3 в присутствии  $HBr$  могут вступать в реакции конденсации).
- 3. Непредельные спирты 4 – 8 и непредельные эфиры 9 - 11, не полностью удовлетворяют условиям задачи в отношении дальнейших превращений продуктов **Б**, **В**, **Г**. Только эфиры 12 и 13 в реакции с  $KMnO_4$  образуют полуацетали, претерпевающие дальнейшие превращения:

