Решение задач повышенной сложности

- **<u>I уровень</u>**
- **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:

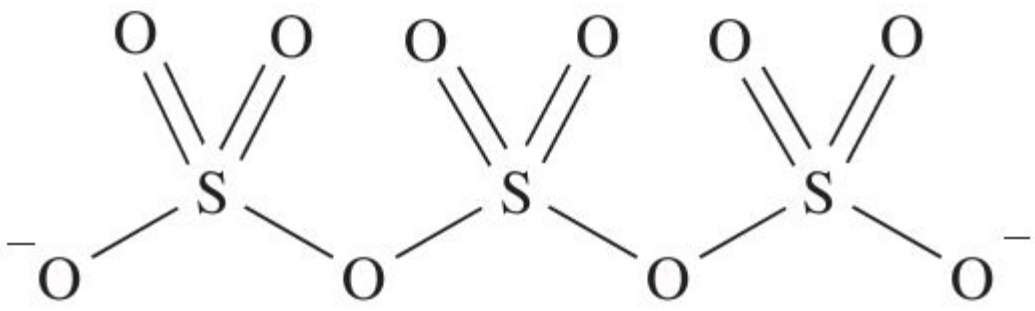
$$\frac{n(Э_1)\cdot\omega(Э_1)}{A_r(Э_1)}+\frac{n(Э_2)\cdot\omega(Э_2)}{A_r(Э_2)}+\frac{n(Э_3)\cdot\omega(Э_3)}{A_r(Э_3)}+\ldots=0$$

- где $n(Э_i)$ - степень окисления i-го элемента (с учетом знака); $\omega(Э_i)$ - массовое содержание i-го элемента; $A_r(Э_i)$ - атомная масса i-го элемента, и так далее.
- Кроме того, ω(S) = x%, ω(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, ω(K) = 23,35%, ω(S) = 28,89%, ω(O) = 47,85%.
- При условии, что нам дано 100 г сульфата, m(K) = 23,35 г, m(S) = 28,89 г, m(O) = 47,85 г.
- ν(K) = 0,6 моль, ν(S) = 0,9 моль, ν(O) = 3 моль. ν(K):ν(S):ν(O) = 0,6:0,9:3 = 2:3:10.
- Формула сульфата: $K_2S_3O_{10}$.

2. Строение аниона:



$[S_3O_{10}]^{2-}$

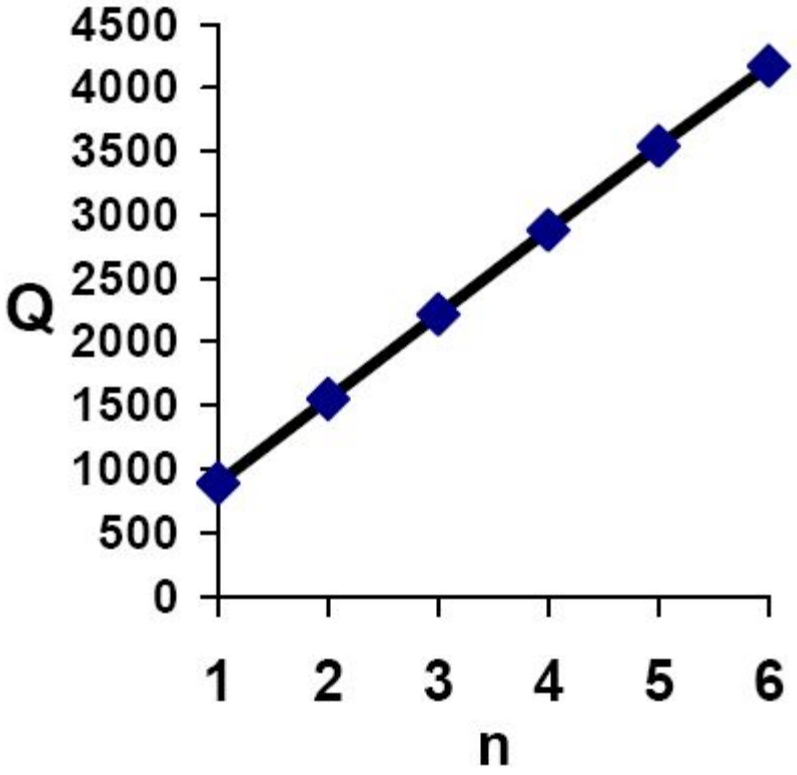
- 3. При растворении $K_2S_3O_{10}$ в воде происходит превращение трисульфата в сульфат и выделение серной кислоты: $\mathbf{K_2S_3O_{10} + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4}$.
- $\nu(K_2S_3O_{10}) = 66,8/334 = 0,2$ моль, тогда $\nu(K_2SO_4) = 0,2$ моль, $\nu(H_2SO_4) = 0,4$ моль.
- $m(K_2SO_4) = 0,2 \cdot 174 = 34,8$ 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_nH_{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 *н*-декана. Рассчитайте абсолютную и относительную ошибки полученного Вами значения, если известно, что экспериментально определенная величина теплоты сгорания *н*-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. $C_nH_{2n+2} + [(3n+1)/2]O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O$.
- 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 *н*-гексадекана $C_{16}H_{34}$ Q = 16·662,9 + 226,5 = 10832,9 (кДж/моль).
- Абсолютная погрешность Δ = 10832,9 - 10709,2 = 123,7 (кДж/моль),
- относительная погрешность δ = [123,7/10709,2]·100% = 1,16%.


4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Q
1
2
3
4
5
6
n

- **<u>II уровень</u>**
- **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 $HГO_n$. (*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:
- $NA_2O + 2HCL = 2NACL + H_2O$,
- $CAO + 2HCL = CACL_2 + H_2O$,
- $SIO_2 + HCL$ =/= РЕАКЦИЯ НЕ ИДЕТ.
- НЕРАСТВОРИВШИЙСЯ ОСТАТОК - SIO_2. $M(SIO_2) = 54$ Г, $\nu(SIO_2) = 54/60 = 0,9$ МОЛЬ.
- МАССА $NA_2O + CAO$ СОСТАВЛЯЕТ $71,70 – 54 = 17,70$ Г.
- ПУСТЬ $\nu(NA_2O) = X$ МОЛЬ, $\nu(CAO) = У$ МОЛЬ. ТОГДА $\nu(NACL) = 2X$ МОЛЬ, $\nu(CACL_2) = У$ МОЛЬ.
- СОСТАВЛЯЕМ СИСТЕМУ УРАВНЕНИЙ:
- $62X + 56У = 17,70$
- $58,5 \cdot 2X + 111У = 34,20$
- РЕШЕНИЕМ СИСТЕМЫ ЯВЛЯЕТСЯ: $X = 0,15$; $У = 0,15$; $\nu(NA_2O) = 0,15$ МОЛЬ, $\nu(CAO) = 0,15$ МОЛЬ.

- В растворе фторидной кислоты протекают реакции:
- $NA_2O + 2HF = 2NAF + H_2O$,
- $CAO + 2HF = CAF_2 + H_2O$,
- $SIO_2 + 6HF$ (КОНЦ.) $= H_2[SIF_6] + 2H_2O$.
- $\nu(HF) = 0{,}15 \cdot 2 + 0{,}15 \cdot 2 + 0{,}9 \cdot 6 = 6$ МОЛЬ. $M(HF) = 6 \cdot 20 = 120$ Г.
- $M(HF)_{P\text{-}P} = 120/0{,}4 = 300$ Г.
- 2. Температуры кипения в ряду галогенводородов HCl - HBr - 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 HF значения температур плавления и кипения, полученные экстраполяцией в ряду однотипных соединений HF – HCl – HBr – HI, оказываются существенно ниже найденных экспериментально. Аномально высокие температуры плавления и кипения фтороводорода объясняются усилением межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородных связей между молекулами HF. Твердый фтороводород состоит из зигзагообразных полимерных цепей. В жидком и газообразном HF вплоть до 57°C присутствуют олигомеры от $(HF)_2$ до $(HF)_6$. Для HCl, HBr, HI образование водородных связей не характерно из-за меньшей электроотрицательности атома галогена.

- 3. Жидкий HF состоит из полимерных цепей $(HF)_n$ различной длины, а также некоторого количества димеров H_2F_2 и, возможно, циклических тетрамеров H_4F_4 и гексамеров H_6F_6. В отличие от воды фрагменты $(HF)_n$ не образуют трехмерного каркаса, поэтому он обладает меньшей вязкостью по сравнению с водой. Жидкий фтороводород проводит электрический ток, что объясняется равновесием $3HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$.
- Высокая диэлектрическая проницаемость жидкого фтороводорода (ε = 83,6 при 0°С), низкая вязкость и широкий температурный интервал жидкою состояния делают его хорошим неводным растворителем для большого числа соединений.
- Образованием водородных связей объясняется существование кислых фторидов (или гидрофторидов), не имеющих аналогов среди солей, производных других галогеноводородных кислот. В гидрофторидах, например в NH_4HF_2 анион HF_2^- содержит два иона фтора, соединенных симметричной водородной связью, т.е. оба расстояния H-F в группировке F···H-F одинаковы. Это довольно редкое явление: как правило, водородные связи не симметричны.
- Гидрофториды имеют относительно низкую температуру плавления. Так, KHF_2 плавится при ~200°С, а средняя соль KF - при ~700°С. Низкая температура плавления гидрофторидов ЩЭ - причина их практической важности для технологии. Например, при электролизе расплавов фторидов с целью получения молекулярного фтора экономически целесообразно использовать KHF_2 или KH_2F_3, а не KF.

- 4. Причиной отсутствия у фтора кислоты состава HGO_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 двоесвязанности. К тому же одинарные ковалентные связи, в которые вступает кислород (например, связь O-O в H_2O_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 $HClO_4$, бром - $HBrO_4$, иод - H_5IO_6. Структура H_5IO_6 в отличие от $HClO_4$ построена из октаэдров $(HO)_5IO$, связанных между собой водородными связями H-O · · · O в трехмерный каркас. Известны и другие йодные кислоты: *мета*- HIO_4, *мезо*- H_3IO_5 и трииодная H_7IO_7, также построенные из октаэдров $(HO)_5IO$, соединенных друг с другом в бесконечные цепи.
- Общая формула гидроксидов – **Э–$(OH)_x$**, 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 $Cl(OH)_7 – 3H_2O = HClO_4$, 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 H_2TeO_4 известна и ортотеллуровая кислота H_6TeO_6 ($Te(OH)_6$ без потери молекул воды), а для иода кроме HIO_4 известна и H_5IO_6 с потерей всего 1 молекулы воды от гидроксида номинального состава $I(OH)_7$.

- 6. При нагревании до 1200°С, а затем охлаждении до комнатной температуры исходной смеси оксидов образуется стекло. $Na_2O + CaO + 6SiO_2 \xrightarrow{-(t^\circ)} Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.
- 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 $[SiO_4]$. 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°С а г жидкого углеводорода **А**, после чего ввели б г газообразного простого вещества **Б**. Сосуд соединили с манометром, герметично закрыли и нагрели до 100°С - 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°С освещали УФ-лампой, после чего охладили до 20°С и открыли кран, соединяющий сосуд (1) с точно таким же сосудом (2), предварительно заполненным воздухом при 20°С. В результате давление в сосуде (2) упало в 2 раза при неизменной температуре. Известно, что вещества **А** и **Б** имеют близкие молекулярные массы (отличие не превышает 10%).
- При расчетах пренебречь давлением паров твердых веществ при 20°С и отклонением свойств газов от идеальных.
- 1. Установите вещества **А** и **Б**, а также их массы (а и б). (*8 баллов*)
- 2. Укажите, какое органическое вещество (**В**) образовалось в реакции? Назовите его и приведите уравнение реакции. (*3 бала*)
- 3. Приведите механизм реакции образования вещества **В**. Укажите тип реакции (*3 балла*)
- 4. Объясните, почему вещества **А** и **Б** не реагируют в темноте даже при 100°С? (*2 балла*)
- 5. Возможно ли взаимодействие **А** и **Б** 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 **А** в промышленности? (*1 балл*)
- 7. Какое применение нашло вещество **В**? Какова причина его высокой биологической активности? (*1 балл*)

Решение:

- 1-2. Формулы газообразных простых веществ и их молекулярная масса (за исключением благородных газов): $M_r(H_2) = 2$, $M_r(N_2) = 28$, $M_r(O_2) = 32$, $M_r(F_2) = 38$, $M_r(Cl_2) = 71$.
- Наиболее легкие углеводороды, жидкие при 20°С, 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(пр. в.) $\approx 68 \pm 10\% = 68 \pm 7$. Подходит только хлор. Отсюда: $M_r(C_XH_Y) = 71 \pm 7{,}1$, $63{,}9 \leq M_r(C_XH_Y) \leq 78{,}1$, $x = 5$ 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 ($M_г$ = 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°С имеет значительное давление насыщенных паров, так что он не мог быть взят в избытке)
- C_6H_6(**А**) + $3Cl_2$(**Б**) –(УФ)→ $C_6H_6Cl_6$ (**В**) (1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан)
- При 100°С и р = 1 атм и бензол, и хлор находились в газовой фазе, поэтому:
- n = PV/RT = 1·2 атм·л·моль·К/0,082 л·атм·373 К = 0,0653 моль
- ***а*** = 0,25n·78,1 = 1,28 г
- ***б*** = 0,75n·70,9 = 3,48 г

- 3. Радикальное присоединение (A_R).
- 4. Ароматическая π-система бензола энергетически очень выгодна – на разрушение требуются большие дополнительные затраты энергии. При 100°С 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 $X_2 + 3Y_2 \rightleftarrows 2XY_3$ ($\Delta H<0$).
- 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: $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$. 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 $mA + nB \rightleftarrows pC + qD$, $v_1 = k_1[A]^m[B]^n$, $v_2 = k_2[C]^p[D]^q$.

- $k_1[A]^m[B]^n = k_2[C]^p[D]^q$ 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 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 $N_2 + 3H_{2(Г)} \rightleftarrows 2NH_{3(Г)} + 91{,}8$ 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°С.
- 6. **А) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (800°С, КАТ. PT/RH),**
- **Б) $2NO + O_2 = 2NO_2$ (КОМН.).**
- **В) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O$ (РАЗБ. HNO_3, ГОР.) = $4HNO_3$ (КОНЦ.).**
- 7. Другие соединения азота с водородом: гидразин - **N_2H_4** и азидоводород - **HN_3**.

11 класс

I уровень

- **1.** В соединении CaX_2Y_2 массовая доля кальция равна 28,0%, а в соединении $CaXY_2$ – 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 CaX_2Y_2 не следует хранить на воздухе. (*2 балла*)
- *Всего 15 баллов*

- **Решение**.
- 1. Пусть $M(CaX_2Y_2) = 40 + 2x + 2y$, $M(CaXY_2) = 40 + x + 2y$.
- 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 CaX_2Y_2 - CaO_2Cl_2 или $Ca(OCl)_2$, гипохлорит кальция; $CaXY_2$ - $CaOCl_2$ или $Ca(Cl)OCl$ гипохлорит-хлорид кальция.
- 2. $Ca^{+2}(O^{-2}Cl^{+1})_2$, $Ca^{+2}(Cl^{-})O^{-2}Cl^{+1}$.
- 3. $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$.
- $6Ca(OCl)Cl = 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$.
- $CaOCl_2 = CaCl_2 + O_2$.
- 4. $Ca(ClO)_2$ не следует хранить на воздухе, т.к. это вещество активно поглощает углекислый газ и разлагается под действием солнечного света
- $Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2HClO$ (комн.)
- $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$ ($h\nu$).

- **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) $\nu(MnO_4^-) = 0{,}0256 \cdot 0{,}05 = 1{,}28 \cdot 10^{-3}$ (моль)
- $\nu_{экв}(MnO_4^-) = 1{,}28 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$ (моль), $\nu_{экв}(X) = \nu_{экв}(MnO_4^-)$
- В 1,12 г вещества **X** содержится $6{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 250/10 = 0{,}16$ (моль) эквивалентов.
- $M_{экв}(X) = 1{,}12/0{,}16 = 7$ (г/моль)
- б) $\nu(HCl) = 0{,}02 \cdot 0{,}04 = 8 \cdot 10^{-4}$ (моль), $\nu_{экв}(X) = \nu_{экв}(HCl) = 8 \cdot 10^{-4}$ (моль)
- В 1,12 г вещества **X** содержится $8 \cdot 10^{-4} \cdot 250/10 = 0{,}02$ (моль) эквивалентов.
- $M_{экв}(X) = 1{,}12/0{,}02 = 56$ (г/моль)
- Следовательно, **X** выступает как в роли восстановителя, так и в роли основания. При этом молярные массы возможных эквивалентов **X** относятся как:
- $M_{экв}(осн.):M_{экв}(восст) = M \cdot f_{осн}:M \cdot f_{восст} = f_{осн}:f_{восст} = 56:7 = 8:1$ (где f - фактор эквивалентности)
- Единственный реальный вариант: $f_{осн} = 1$, $f_{восст} = 1/8$.

- Молярная масса **X** в таком случае составит $M = M_{экв}:f = 56$ (г/моль).
- Для процесса окисления можно предположить следующие 8-электронные переходы:
- $-1 \longrightarrow +7$ не реализуется в этих реакциях
- $-2 \longrightarrow +6$ HS^- (ат. масса Se > 56)
- $-3 \longrightarrow +5$ NH_3 - не окисляется перманганатом
- PH_3 - не титруется кислотой (ат. масса As > 56)
- $-4 \longrightarrow +4$ CH_4? SiH_4? (ат. масса Ge > 56)
- Если **X** содержит HS^- - ионы, то 56 - 1 - 32 = 23 (г/моль), что совпадает с атомной массой натрия.
- Тогда **X** - NaHS.

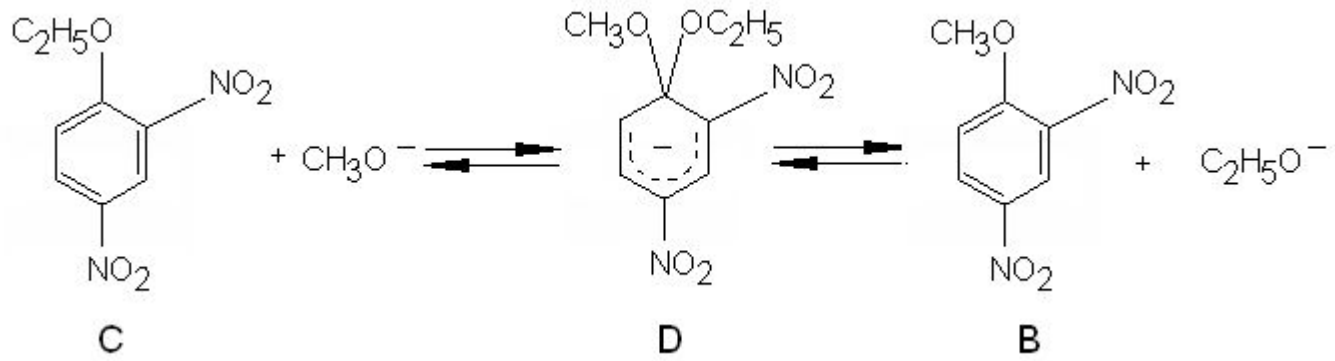
- 2.
- $NaHS + 2[Ag(NH_3)_2]OH = Ag_2S\downarrow + 4NH_3 + NaOH + H_2O$
- $NaHS + Br_2 = NaBr + S + HBr$
- $5HS^- + 8MnO_4^- + 19H^+ = 5SO_4^{2-} + 8Mn^{2+} + 12H_2O$
- $HS^- + H^+ = H_2S$
- $2NaHS + 2O_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O$
- 3. Щелочью оттитровать раствор NaHS невозможно, т.к. сероводород по второй стадии диссоциации - очень слабая кислота ($K_{aII} = 10^{-13}$).

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}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**.



F

тем, что в растворе существует равновесие: $C_2H_5OH + CH_3O^- \rightleftarrows C_2H_5O^- + CH_3OH$. 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 B этанолом в присутствии этилата натрия в продуктах реакции будет выше содержание C, а при обработке C метанолом в присутствии метилата натрия будет выше содержание B.

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.

$C_6H_3(NO_2)_2Cl$ (A) + $H_2O \rightarrow C_6H_3(NO_2)_2OH + HCl$

A: 2,4-динитрохлорбензол.

B: 1-метокси-2,4-динитробензол.

C: 1-этокси-2,4-динитробензол.

E: смесь 1-метокси-2,4-динитробензола и 1-этокси-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 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. (*5 баллов*)
- *Всего 20 баллов*

- **Решение**.
- 1. $C_2H_5OH + CH_3COOH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$
- 2. с(к-ты) = с(спирта) = 1 моль/л - при сливании растворов, тогда η = 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+1,52τ;
- τ = 1,54 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 **X** и **Y,** 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 балов*)
- 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:

$$CH_2{=}C(CH_3){-}O{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4,\ р\text{-}р} CH_2OHC(CH_3)\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} \longrightarrow HOCH_2COCH_3 + CH_3OH$$

$$CH_2{=}CHOCH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4,\ р\text{-}р} CH_2OHCH\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} \longrightarrow HOCH_2CHO + C_2H_5OH$$

$$CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2{-}CHBr{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow{H_2O} HOCH_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}HOC_2H_5 \longrightarrow \underset{Е}{HOCH_2CHO} + \underset{Д}{C_2H_5OH}$$

$$CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBr{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}H{-}O{-}C_2H_5 \longrightarrow \underset{Д}{C_2H_5OH} + \underset{Ж}{CH_3CHO}$$

$$\underset{Ж}{CH_3CHO} + \underset{Д}{C_2H_5OH} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{X}{CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}} \overset{Д}{\rightleftharpoons} \underset{Y}{CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}} + H_2O$$

$$HC{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow{C_2H_5ONa} CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$$

$$(CH_3CH_2)_2O \xrightarrow{Br_2} CH_3CHBr{-}O{-}C_2H_5 \xrightarrow{KOH,\ спирт} CH_2{=}CH{-}O{-}C_2H_5$$