

Время выполнения заданий – 240 минут.

Задачи друг от друга отделяйте чертой, а номер задачи обведите, чтобы ее не пропустили при проверке.

Пишите разборчиво. В работе не должно быть никаких пометок, не относящихся к ответам на вопросы.

Если Вы не знаете ответа, ставьте прочерк.

Не нужны многословные пояснения; но они должны быть написаны так, чтобы было понятно, что Вы разобрались в сути вопроса. Ответ для расчетной задачи должен быть с тем же количеством знаков после запятой, что и значения, приведенные в условии этой задачи. Не забывайте о размерности величин.

Не оцениваются ответы без решений; оценивается существенно более низким баллом подбор с проверкой вместо реального расчета. Фантазии на тему решения проверяющими читаются, но эффект (количество баллов) от такого чтения может быть разным, в зависимости от близости этой фантазии к реальной химии.

Черновики проверяются только если Вы просите об этом в решении задачи: "см. черновик", где эта задача отделена чертой и виден ее номер.

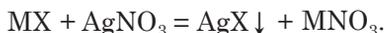
Задачи разной сложности, и оцениваются по-разному, от 6 до 14 баллов. Максимальное количество баллов — 100.

1. К 50 г 35,6%-ного раствора галогенида щелочного металла прибавили 10 г раствора нитрата серебра. После выпадения осадка концентрация исходного галогенида уменьшилась в 1,2 раза. Определите формулу галогенида.

Решение.

Пусть A_M и A_X – атомные массы металла и галогена в исходном галогениде MX .

В исходном растворе было $36,5 \cdot 50 / 100 = 17,8$ (г) галогенида, при добавлении $AgNO_3$ протекает реакция



Пусть ω – доля прореагировавшей соли, тогда масса выпавшего осадка AgX

$$\frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

В растворе осталось $17,8(1 - \omega)$ г исходного галогенида MX . Масса раствора:

$$50 + 10 - \frac{17,8\omega(108 + A_X)}{A_M + A_X} \text{ (г)}.$$

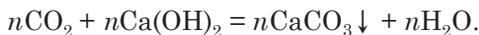
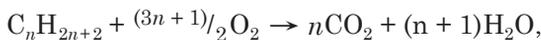
Отсюда содержание MX в растворе после добавления $AgNO_3$:

$$\frac{[17,8(1 - \omega)]}{60 - 17,8\omega(108 + A_X)/(A_M + A_X)} = 35,6/1,2.$$

Решая и преобразовывая уравнение, получаем $A_M + 0,7A_X = 32$, где A_M и A_X определяется с помощью периодической системы элементов: X – не фтор, так как AgF в осадок не выпадает; бром и иод не подходят (для них $A_M < 0$). Значит, X – хлор ($A_X = 35,5$). Тогда $A_M = 7$, т. е. M – литий. Исходная соль – хлорид лития $LiCl$.

2. Газообразный предельный нециклический углеводород объемом 224 мл (н.у.) сожгли, а продукты растворили в 1 л 0,148%-ной известковой воды (плотность 1,0 г/мл). При этом было получено 1,0 г осадка. Определите молекулярную формулу углеводорода.

Решение. Уравнения происходящих реакций:

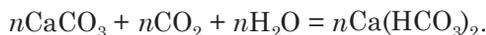


Раствор известковой воды содержал $0,148 \cdot 1000/100 = 1,48$ (г) или $1,48/74 = 0,02$ моль $Ca(OH)_2$. Осадок – 1,0 г $CaCO_3$ – составляет $1,0/100 = 0,01$ (моль) $CaCO_3$.

Существуют два варианта решения задачи, причем второй совсем не очевиден:

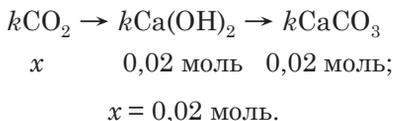
Вариант 1. $Ca(OH)_2$ – в избытке. Тогда на осаждение $CaCO_3$ потребовалось 0,01 моль CO_2 , т.е. $v(CO_2) = 0,01$ моль, а $C_n H_{2n+2}$ также взято $0,224/22,4 = 0,01$ моль. Следовательно, $n = 1$, искомый углеводород – метан, CH_4 .

Вариант 2. $Ca(OH)_2$ – в недостатке. Тогда осадок массой 0,1 г является результатом двух реакций – осаждения и частичного растворения по уравнению:

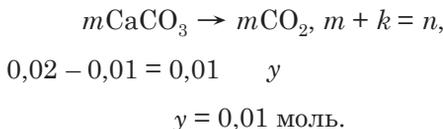


При осаждении получается 0,02 моль $CaCO_3$, остается 0,01 моль $CaCO_3$, т.е. 0,01 моль $CaCO_3$ вступил в последнюю реакцию. Рассчитаем количество CO_2 .

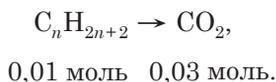
а) Для осаждения:



б) Для растворения:



Всего углекислого газа 0,03 моль,



Следовательно, $n = 3$, т.е. углеводород – пропан, C_3H_8 .

3. Масс-спектрометрическое исследование неизвестного вещества А показало, что его молекулярная масса – 225. При обработке вещества раствором серной кислоты при небольшом нагревании выделяется газ В, из которого при охлаждении до н.у. конденсируется жидкость, вступающая в реакцию серебряного зеркала, а оставшийся газ при пропускании в аммиачный раствор соли ртути (II) образует исходное вещество А. Определите, какие вещества упомянуты в задаче и напишите уравнения происходящих реакций.

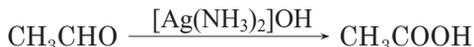
Решение.

Ключ к решению – конечно же, газ, вступающий в реакцию с солью ртути и образующий исходное вещество с молекулярной массой 225. Вычитаем атомную массу ртути и получаем $24 = 2$ атома углерода. Следовательно, соединение А – ацетиленид (ацетилид) ртути (II).

Вспоминаем реакцию Кучерова, которая здесь выражается не в виде вода + ацетилен + катализатор (соль ртути), а в виде уже готового соединения, включающего и ион ртути, и ацетилен – осталось только добавить кислоту:



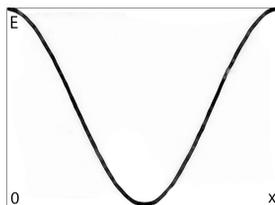
Серебряное зеркало – с ацетальдегидом:



а вот реакция ацетилена с солями ртути, описанная в условии:



4. При повороте метильных групп в этане относительно связи С–С энергия изменяется следующим образом:



Определите угол поворота.

Решение: Поворот на $1/3$ полной окружности метильной группы в этане приводит к такой же по энергии структуре. Значит, если между точками 0 и x (атомы водорода – напротив друг друга) нет отличия в энергии, угол поворота вокруг связи С–С равен $360/3 = 120^\circ$

5. В этилене, ацетилене, бензоле все атомы водорода химически эквивалентны. Какие еще могут существовать углеводороды этиленового, ацетиленового, ароматического рядов с эквивалентными атомами водорода? Как можно доказать эквивалентность атомов водорода в этих соединениях?

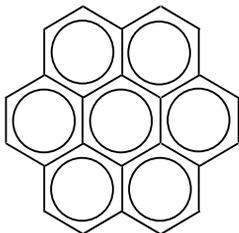
Решение.

Для определения эквивалентных атомов водорода проще всего разрисовать симметрию молекул на бумаге: эквивалентными будут водороды в полностью метилированных производных этилена, ацетилена и бензола (тетраметилэтилен, диметилацетилен, гексаметилбензол), а также в ди-трет-бутилацетилене. Существование экзотики типа гекса-трет-бутилбензолов во-первых, сомнительно из-за стерических препятствий, во-вторых, эквивалентность атомов водорода таких соединений – под вопросом, т.к. группы выводятся из плоскости молекулы и разворачиваются относительно друг друга.

Атомы водорода эквивалентны в диацетилене, в других полиацетиленах, их метил- и трет-бутил-производных:



а также в ароматическом углеводороде с семью конденсированными ядрами и в его полностью метилированном производном:

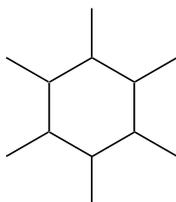


Для доказательства эквивалентности атомов водорода необходимо синтезировать возможные монозамещенные производные. Если атомы водорода эквивалентны, в любом случае получится лишь один монозамещенный изомер. Для алифатических углеводородов наиболее удобной реакцией получения монозамещенных производных является фотохимическое хлорирование. В ароматическом ряду возможны и другие реакции.

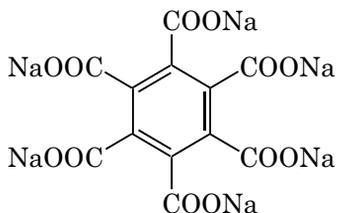
6. Некоторый оксид углерода получают в чистом виде кипячением графита с концентрированной азотной кислотой.

Этот оксид при кипячении с раствором гидроксида натрия, а когда вода из раствора выпарилась – нагревании твердого остатка образует бензол; причем количество атомов углерода в бензоле равно половине количества атомов углерода в оксиде. Нарисуйте графическую формулу оксида углерода, напишите уравнения упомянутых реакций.

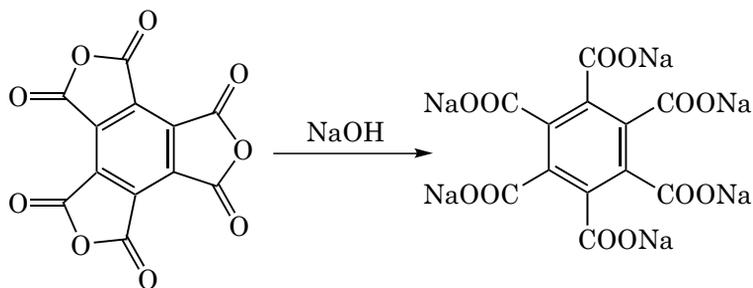
Решение: Очевидно, что при нагревании со щелочью происходит гидролиз с последующим декарбоксилированием, т.е. углеродный скелет оксида:



а декарбоксилировалась натриевая соль бензолгексакарбоновой (меллитовой) кислоты:



которая получилась со щелочью не из самой кислоты (водорода с оксиде углерода нет), а из ангидрида гидролизом:



Брутто-формула упомянутого оксида углерода – $C_{12}O_9$.

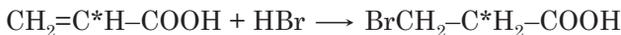
7, вариант 1

Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по второму атому углерода: $\text{CH}_2=\text{C}^*\text{H}-\text{COOH}$, в меченную по третьему атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

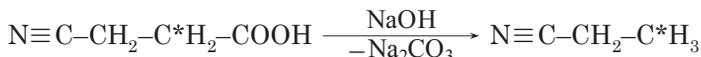
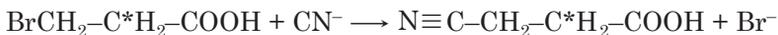
Решение:

Глобально в вариантах 1 и 2 стоит задача: изменить положение заместителя, не меняя количество атомов углерода.

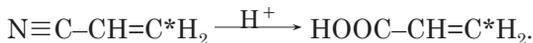
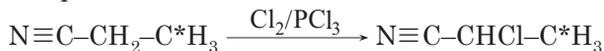
Для решения этой задачи необходимо вспомнить, что правило Марковникова – не догма, и в присутствии электроноакцепторных заместителей рядом с двойной связью присоединение HNaI идет совершенно наоборот – к наиболее гидрогенизированному атому присоединяется как раз галоген:



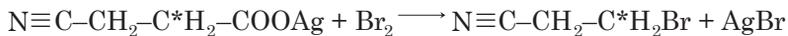
Для чего ввели бром? Стандартный метод переноса COOH -группы состоит во введении CN -группы в нужное место, затем декарбоксилировании «старой» COOH , затем в гидролизе нитрила. Ну, а нитрильная группа легко вводится замещением брома:



Дальше галогенируем в альфа-положение, отщепляем HNaI и гидролизуем нитрил:



Можно и проще – на стадии декарбоксилирования сразу подставить галоген вместо карбоксила:



после чего отщепить HBr и гидролизом получить искомым продукт.

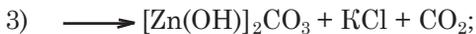
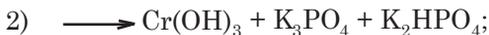
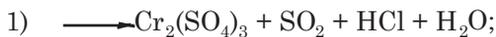
7, вариант 2

Превратить акриловую кислоту, меченную ^{13}C по третьему атому углерода: $\text{C}^*\text{H}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ в меченную по второму атому, полностью сохранив метку и не разбавив продукт немеченым соединением. Можно использовать любые вещества, не содержащие метку ^{13}C .

Решение:

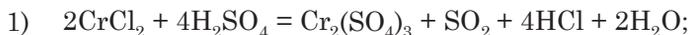
Все то же самое, только метка на другом атоме углерода.

8. Необходимо дописать левую часть и уравнивать реакции. Какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие вещества (указаны *все* продукты реакции, с коэффициентами и без):



Напишите полные уравнения реакций.

Решение.



2) фосфин окисляется водным раствором дихромата калия:

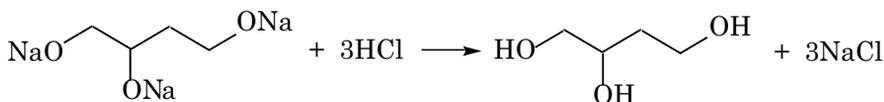
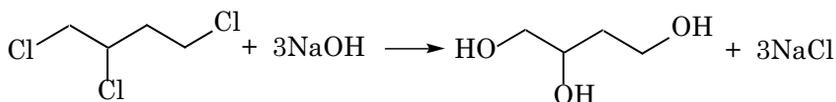


возможно “кислотно-основное” решение (при котором, правда, вода оказывается в правой части уравнения):



3) $2\text{ZnCl}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Zn}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 + 4\text{KCl} + \text{CO}_2$ (реакция происходит в водном растворе);

4)



9. Некоторые квасцы (кристаллогидрат $A^{1+}B^{3+}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) содержат 51,76% кислорода и 4,53% водорода. Определите их состав.

Решение:

Пусть a – атомная масса А, b – атомная масса В.

Решение «в лоб» должно исходить из предположения, что водород содержится только в воде. Тогда массовая доля водорода равна

$$24/(a+b+192+216) = 0,0453, \text{ откуда } a+b = 121,80.$$

Массовая доля кислорода равна

$$320/(a+b+408) = 0,5176, \text{ откуда } a+b = 210,23.$$

Что-то не так – суммы должны быть одинаковыми. Значит, ошибочно начальное предположение. Различные суммы ($a+b$) получились из-за того, что водород содержится, по-видимому, не только в воде, но и в катионе. Таким катионом может быть только аммоний NH_4^+ .

Следовательно, квасцы аммонийные.

Если $a = 18$ (аммоний), то получается $b = 210 - 18 = 192$; и второй катион – иридий Ir.

Формула квасцов: $NH_4Ir(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

10. В замкнутый сосуд объемом 8 л, содержащий 128 г оксида серы(IV), при повышенной температуре ввели сначала 25,6 г кислорода, а затем 23 г оксида азота(IV). Во сколько раз изменится давление в сосуде по сравнению с первоначальным (до введения кислорода) по окончании всех возможных реакций? Объемом негазообразных продуктов пренебречь. Температуру в сосуде считать постоянной и равной 0°C. Напишите уравнения реакций.

Решение:

Оксид серы (IV) не взаимодействует с кислородом без катализатора. В промышленности при производстве серной кислоты эту реакцию проводят в присутствии оксида ванадия V_2O_5 , однако в нашем случае катализатора нет, поэтому до введения NO_2 реакция не начинается.

После введения NO_2 он вступает в реакцию с диоксидом серы (нитрозный способ производства серной кислоты):



Далее NO окисляется кислородом:



и снова может взаимодействовать с диоксидом серы.

Суммарную реакцию можно записать следующим образом:



Таким образом, происходит окисление диоксида серы в триоксид серы, и пока в системе есть SO_2 и кислород, NO_2 в реакции не расходуется, а служит катализатором.

Этот процесс лежит в основе нитрозного способа производства серной кислоты.

В нашем случае количества компонентов следующие:

$$\text{SO}_2 : 128/64 = 2 \text{ моль}$$

$$\text{O}_2 : 25,6/32 = 0,8 \text{ моль}$$

$$\text{NO}_2 : 23/46 = 0,5 \text{ моль}$$

По отношению к суммарной реакции кислород находится в недостатке.

Реакция прекратится, когда он весь израсходуется, при этом в системе будет находиться 1,6 моль SO_3 и останется 0,4 моль SO_2 .

Оставшийся диоксид серы вступит в реакцию (1), при этом он полностью перейдет в триоксид, получится 0,4 моль NO , а 0,1 моль NO_2 останется в избытке.

Таким образом, состав смеси по окончании реакций:

$$1,6 + 0,4 = 2,0 \text{ моль } \text{SO}_3, 0,1 \text{ моль } \text{NO}_2 \text{ и } 0,4 \text{ моль } \text{NO}.$$

При расчете давления мы не будем учитывать триоксид серы, так как при 0°C он находится в твердом состоянии. Суммарное количество газов составляет 0,5 моль, а в самом начале оно было 2,0 моль. Так как давление $P = nRT$ пропорционально количеству молей газа, то оно составит $0,5 / 2 = 0,25$ от исходного давления, т.е. давление уменьшится в 4 раза.

Дополнительные баллы получают вспомнившие о том, что NO_2 находится в равновесии со своим димером N_2O_4 , причем при охлаждении равновесие сдвигается в сторону димера. Поэтому с достаточной точностью можно сказать, что при 0°C количество вещества в смеси составит 0,4 моль NO + 0,05 моль N_2O_4 , т.е. всего 0,45 моль, и следовательно давление будет равно 0,225 от исходного (уменьшится в 4,44 раза).