

Задача 1

Смесь двух изомерных веществ (масса смеси 29,0 г), в молекулах которых содержится 62,07% углерода, 10,34% водорода и кислород (молекулярная масса менее 90) и нет циклов, ввели в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра, в результате чего было получено 21,6 г металлического серебра. При окислении той же смеси перманганатом калия в кислой среде при нагревании выделяется газ и получается смесь двух карбоновых кислот.

- 1) Какие компоненты содержатся в исходной смеси?
- 2) Определите массы компонентов смеси (в граммах).
- 3) Какие продукты образуются при окислении смеси перманганатом калия?

Приведите необходимые расчеты и пояснения. Если решений может быть больше одного, укажите все варианты.

- 4) Напишите уравнения реакций

Решение

1) Сначала нужно определить брутто-формулу веществ (обоих, так как это изомеры).

Обозначим вещество $C_xH_yO_z$. Тогда $x : y : z = 62,07/12 : 10,34/1 : 27,59/16 = 5,17 : 10,34 : 1,72 = 3 : 6 : 1$. Простейшая формула C_3H_6O . Так как молекулярная масса должна быть меньше 90, то это и есть истинная формула.

2) В реакции серебряного зеркала получилось 0,2 моль серебра. Так как формальдегида, не имеющего изомеров, здесь быть не может, то на 1 моль альдегида получается 2 моль серебра. Таким образом, в реакцию вступил 0,1 моль альдегида. Соответственно в реакции участвовал один из изомеров, и его масса 5,8 г. Масса второго компонента 23,2 г

3) Первый компонент, вступающий в реакцию серебряного зеркала, — **пропионовый альдегид**. При окислении он превращается в **пропионовую кислоту**.

Второй компонент, не вступающий в реакцию серебряного зеркала, может быть кетоном, в данном случае тогда это **ацетон**. При жестком окислении он дает CO_2 и **уксусную кислоту**, что соответствует условию — в сумме две кислоты и газ (пропионовая кислота, уксусная кислота и CO_2).

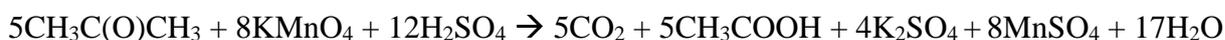
Другой вариант — аллиловый спирт $CH_2=CHCH_2OH$, который при жестком окислении образует CO_2 и щавелевую кислоту, то есть тоже годится (пропионовая кислота, щавелевая кислота и CO_2).

Таким образом, исходная смесь может представлять собой

— пропионовый альдегид (5,8 г) и ацетон (23,2 г)

— пропионовый альдегид (5,8 г) и аллиловый спирт (23,2 г)

4) реакции:



Критерии оценивания

Брутто формула	2 балла	
Массы компонентов	2 балла	
Пропионовый альдегид	1 балл	
Ацетон	1 балл	
Аллиловый спирт	1 балл	
Продукты окисления	3 балла	пропионовая, уксусная и щавелевая кислота по 1 баллу
Реакции	4 балла	по одному баллу за реакцию
Всего	14	

Задача 2.

На нейтрализацию 9,2 г карбоновой кислоты **А** требуется 8,0 г гидроксида натрия. Полученное при этом белое кристаллическое вещество **Б** разлагается при нагревании с катализатором с выделением 2,24 л (н.у.) горючего газа и образованием бесцветного кристаллического вещества **В** (реакция 1) (масса продукта при полном протекании реакции на 1,47% меньше, чем масса **Б**, вступившего в реакцию). При взаимодействии **В** с избытком FeSO_4 в водном растворе образуется кристаллическое вещество **Г**, которое выпадает в осадок. При нагревании вещество **Г** разлагается в две стадии: на первой стадии потеря массы твердого образца составляет 20,00% (реакция 2), а на второй стадии, протекающей при температуре выше 200°C , потеря массы равна 61,11% (реакция 3). Остаток после прокаливания представляет собой черный порошок **Д** массой 5,6 г.

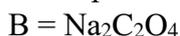
- 1) Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**. Приведите необходимые расчеты и пояснения.
- 2) Напишите уравнения реакций 1, 2 и 3.
- 3) Что вы знаете о свойствах вещества **Д**, полученного в данной реакции?

Решение

1) Если кислота **А** одноосновная, то ее молекулярная масса 46. Это муравьиная кислота. При ее реакции с NaOH получается формиат натрия.



Очень малое снижение массы при разложении и выделении газа заставляет предположить, что горючий газ это водород, а продукт это оксалат натрия.

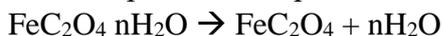


Проверка: два моля формиата натрия $68 \times 2 = 136$, моль оксалата натрия 134. Снижение массы соответствует условию.

При реакции с сульфатом железа должен получиться оксалат железа. Судя по двум стадиям потери массы, это кристаллогидрат.



Тогда первая стадия разложения — это удаление воды:



По потере массы можно рассчитать величину n :

Молярная масса кристаллогидрата $144 + 18n$, молярная масса безводного оксалата железа 144. Тогда $144 : (144 + 18n) = 0,8$, отсюда $n = 2$.



При дальнейшем разложении получается железо. $\text{Д} = \text{Fe}$, потеря массы это подтверждает $56 : 144 = 38,89$. Потеря массы составила $100 - 38,9 = 61,1\%$.

2) реакции $\text{HCOOH} + \text{NaOH} = \text{HCOONa}$,



3) При разложении оксалата железа образуется так называемое пирофорное железо, то есть мелкодисперсный порошок, с очень маленькими частицами и большой площадью поверхности, который очень легко воспламеняется, в том числе может загореться на воздухе без нагревания.

Критерии оценивания

Вещества А , Б , В , Д по 2 балла	8 баллов	при подтверждении расчетом
Г	3 балла	при наличии расчета n или хотя бы проверки по потере

		массы. Если указана безводная соль, 1 балл
реакции (1) (2) (3)	3 балла	по 1 баллу за реакцию
Свойства пиррофорного железа	2 балла	
Всего	16	

Задача 3.

При сжигании этана в смеси с избытком кислорода (масса смеси 79 г) выделилось 713,4 кДж теплоты. К такой же массе той же смеси добавили некоторое количество водорода и снова подожгли полученную смесь. На этот раз при горении выделилось 900,3 кДж теплоты. Теплоты образования этана, диоксида углерода и воды составляют соответственно 84,6, 393,3 и 241,6 кДж/моль.

- 1) Определите состав исходной смеси этана с кислородом.
- 2) Рассчитайте, сколько водорода вступило в реакцию во втором опыте. Приведите необходимые расчеты и пояснения.

Решение

- 1) Определяем теплоту сгорания этана по закону Гесса



$$Q = 3 \times 241,6 + 2 \times 393,3 - 84,6 = 1426,8 \text{ кДж/моль}$$

Так как тепловой эффект реакции ровно в два раза меньше теплоты образования 1 моля этана, в смеси содержалось 0,5 моль этана, что составляет 15,0 г. Масса кислорода в смеси равна $79 - 15 = 64$ г

- 2) Теперь добавляем водород и сжигаем смесь. Предположим, что этан, как и в прошлом опыте, сгорел полностью. В исходной смеси было 2 моль кислорода (64 г), из них $3,5 : 2 = 1,75$ моль требуется, чтобы сжечь весь этан, остается 0,25 моль кислорода на горение водорода. Реакция: $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

Тепловой эффект этой реакции соответствует теплоте образования воды, то есть 241,6 кДж, если получается один моль воды. Но у нас только 0,25 моль кислорода, значит и тепловой эффект реакции будет 120,8 кДж. (В этом случае водорода сгорело 0,5 моль).

Посчитаем, количество теплоты в этом случае. Тепловой эффект сгорания этана — тот же, что и раньше (713,4 кДж). В сумме должно выделиться $713,4 + 120,8 = 834,2$ кДж. Однако по условию выделилось 900,3 кДж. Не сходится.

Это означает, что во втором опыте этан сгорел не полностью.

Пусть во втором опыте сгорело x моль этана и y моль водорода. Соответственно (по уравнениям реакций) кислорода израсходовалось $3,5x + 0,5y$ моль.

Кислород израсходовался полностью, то есть $3,5x + 0,5y = 2$ (уравнение 1).

Тепловой эффект во втором опыте: $1426,8x + 241,6y = 900,3$ (кДж) (уравнение 2)

Решая систему уравнений (уравнения 1 и 2), получаем $x = 0,25$. То есть во втором опыте в реакцию вступило 0,25 моль этана.

Найдем количество водорода: $y = 4 - 7x$; $y = 4 - 0,25 \times 7 = 2,25$ моль.

То есть в реакцию вступило 2,25 моль водорода.

Так как в условии количества приведены в граммах, то переведем в граммы и водород, его было 4,5 г.

Критерии оценивания

Тепловой эффект реакции	3 балла	
Состав исходной смеси	3 балла	
Расчет на случай сгорания всего этана	2 балла	Если есть полное решение, эти 2 балла прибавляются автоматически. Этот расчет оценивается, если полного решения нет

Вывод или утверждение, что этан сгорел не весь	2 балла	То же самое
Система уравнений	3 балла	
Решение и ответ	4 балла	
Всего	17	

Задача 4

Белое кристаллическое вещество **X** окрашивает пламя горелки в желтый цвет. Вещество **X** растворяется в воде, образуя нейтральный раствор. При постепенном добавлении к этому раствору сернистой кислоты (водного раствора SO_2) раствор становится мутным и приобретает бурую окраску, но при дальнейшем добавлении SO_2 он снова становится прозрачным и окраска исчезает. Добавление нитрата серебра к раствору, полученному по окончании реакций, приводит к образованию желтого кристаллического осадка, который не растворяется в кислотах и в водном растворе аммиака, но растворяется при добавлении раствора цианида или тиосульфата натрия.

К раствору, содержащему 0,1 г **X**, прибавили 1,0 г иодида калия и несколько миллилитров разбавленной серной кислоты. При этом образовался бурый раствор. При добавлении по каплям раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л наблюдалось постепенное обесцвечивание, причем для полного обесцвечивания потребовалось добавить $37,38 \text{ см}^3$ раствора тиосульфата натрия.

- 1) Определите вещество **X**. Приведите необходимые расчеты и пояснения.
- 2) Определите все вещества, которые образуются в ходе указанных превращений, напишите уравнения реакций.

Решение

1) Судя по условию, X = соль натрия, образованная сильной кислотой, проявляющая окислительные свойства и содержащая иод.

Возможные варианты — NaIO_3 и NaIO_4

2) Чтобы выбрать между этими вариантами, рассмотрим количественные данные, проведем расчет для NaIO_3 и NaIO_4

Расчет для NaIO_3



0,1 г NaIO_3 составляет $0,000505 = 5,05 \cdot 10^{-4}$ моль

1 г иодида калия составляет $0,006 = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль

Иодид калия взят в избытке, что ожидаемо, так как он нужен для связывания иода в комплекс.

В реакции получается 0,001515 моль иода, то есть требуется 0,00303 моль тиосульфата натрия



1000 мл раствора содержат 0,1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

x мл содержат 0,00303 моль

$x = 30,3$ мл, что не соответствует условию. То есть иодат натрия не подходит

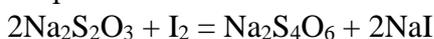
Расчет для NaIO_4



0,1 г NaIO_4 составляет $0,000467 = 4,67 \cdot 10^{-4}$ моль

1 г иодида калия составляет $0,006 = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль. Иодид калия по-прежнему в избытке.

В реакции получается 0,001868 моль иода, то есть требуется 0,003736 моль тиосульфата натрия.



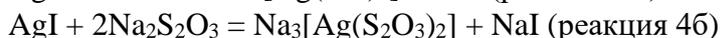
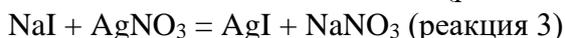
1000 мл раствора содержат 0,1 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

x мл содержат 0,003736 моль

$x = 37,36$ мл, что соответствует условию. Значит исходная соль — NaIO_4 .

Другие способы расчета, приводящие к правильному ответу, оцениваются аналогично.

Реакции и вещества:



Критерии оценивания

Наличие натрия и иода, соль сильной кислоты, окислитель	4 балла	при наличии обоснования
Расчет, подтверждение NaIO_4	5 баллов	Если рассмотрены другие варианты, например NaIO_3 (или NaBrO_3). Если решение — подбор молекулярной массы, должно быть видно как он производился и что получается при других вариантах.
реакции 1 и 2	4 балла	по 2 балла за реакцию. Если реакция не уравнена, 1 балл за реакцию
реакция 3	1 балл	
реакции 4а,б	2 балла	по 1 баллу за реакцию
реакции 5, 6	2 балла	по 1 баллу за реакцию
Всего	18	

5. В закрытый реактор, снабженный патрубками для напуска газа, ввели оксид серы(IV) массой 51,2 г и затем кислород массой 10,24 г. Измерили давление в реакторе при 23°C, оно составило P_1 . Через некоторое время в реактор добавили 9,2 г оксида азота(IV), и смесь газов выдержали до окончания всех возможных реакций. Затем повторно измерили давление при той же температуре и получили величину P_2 .

1) Какие вещества и в каких количествах находились в сосуде после окончания реакций?

Определите их массы в граммах

2) Определите отношение давлений P_1 к P_2 . Вещества, не являющиеся газами при 23°C, не учитывайте.

Приведите необходимые расчеты и пояснения.

3) Почему величина давления в реакторе по окончании реакций, рассчитанная по уравнению Клапейрона–Менделеева, может не совпадать с измеренной величиной (и ваш ответ, таким образом, является неточным)?

4) Напишите уравнения реакций, которые прошли в реакторе.

Решение

Сначала надо разобраться, какие именно реакции будут идти в реакторе.

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

После введения NO_2 происходит реакция:

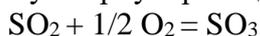


Далее NO окисляется кислородом:



и полученный NO_2 снова может взаимодействовать с диоксидом серы.

Суммарную реакцию можно записать как



(реакция 3)

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.

Определим количества веществ по окончании реакции.

Первоначальное количество SO_2 равно $51,2 : 64 = 0,8$ моль. Первоначальное количество O_2 равно $10,24 : 32 = 0,32$ моль, а количество NO_2 равно $9,2 : 46 = 0,2$ моль.

По отношению к суммарной реакции кислород находится в недостатке, так что эта реакция прекратится когда закончится кислород. При этом в системе будет находиться **0,64 моль SO_3 и останется 0,16 моль SO_2** .

Оставшийся диоксид серы вступит в реакцию (1), при этом он перейдет в триоксид (образуется 0,16 моль SO_3), а также получится 0,16 моль NO , а 0,04 моль NO_2 останется в избытке.

Таким образом, состав смеси по окончании реакций: **0,8 моль SO_3 , 0,04 моль NO_2 и 0,16 моль NO** .

2) При расчете давления мы не будем учитывать триоксид серы, так как при 23°C он находится в жидком состоянии. Суммарное количество газов составляет 0,2 моль, а при первом измерении давления оно было 1,12 моль (0,8 + 0,32).

Так как давление $P = nRT$ пропорционально количеству моль газа, то искомое отношение составит $1,12 / 0,2 = 5,6$, т.е. давление уменьшится в 5,6 раз.

3) Основной причиной неточности наших расчетов является димеризация NO_2 , который находится в равновесии со своим димером N_2O_4 , причем равновесие сдвигается в сторону димера при понижении температуры. При 23°C в смеси присутствует значительное количество димера, который тем не менее в основном находится в газовой фазе (температура кипения $21,1^\circ$).

Второй причиной неточности расчетов, которая впрочем относится не только к данной системе, но к большей части расчетов по уравнению Клапейрона–Менделеева — это тот факт, что уравнение описывает поведение идеальных газов, для которых отсутствует физическое взаимодействие между молекулами. В данном случае, когда в смеси находятся полярные молекулы, это совсем не так.

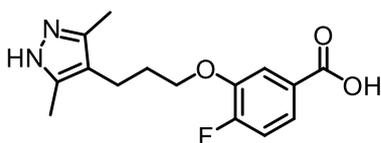
4) Реакции написаны выше

Критерии оценивания

Реакции 1 и 2	4 балла	по два балла за реакцию, суммарная реакция подразумевается; суммарная реакция сама по себе 1 балл
Количество веществ по окончании реакций	6 баллов	по 2 балла за количество каждого компонента, при наличии пояснений
Отношение давлений	4 балла	
Причины неточности расчета давления	2 балла	
Всего	16	

Задача 6

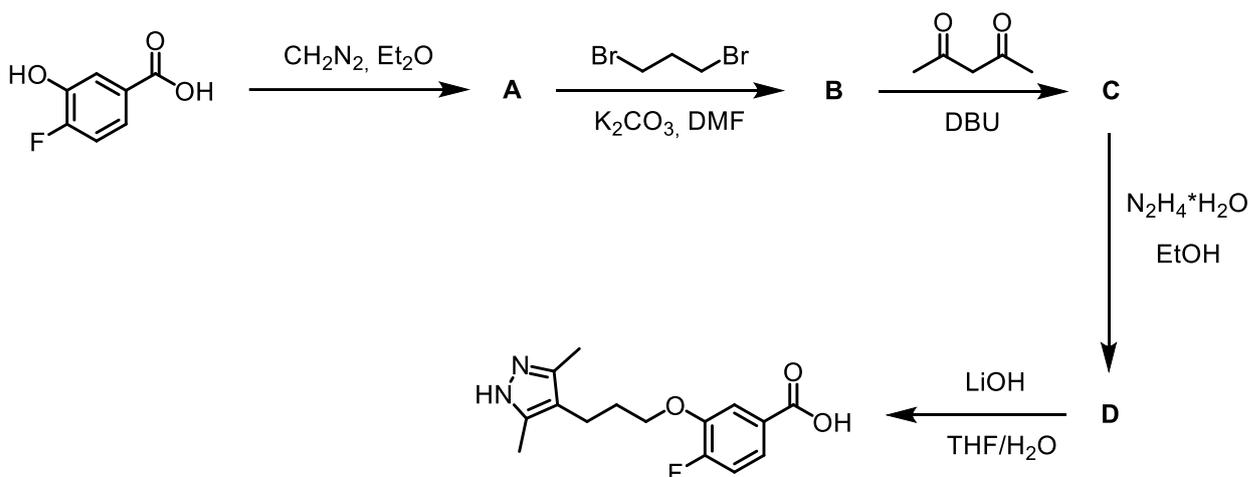
25 ноября 2024 года управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) одобрило использование препарата акорамидис, разработанного компанией BridgeBio Pharma, для лечения транстиретиновой амилоидной кардиомиопатии — прогрессирующего генетического заболевания.



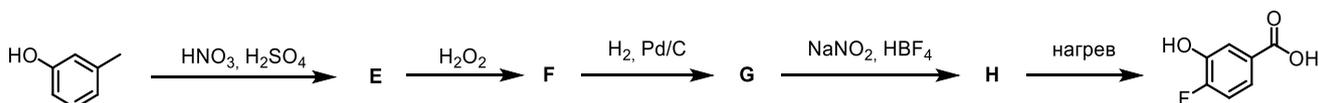
акорамидис

Акорамидис является первым и пока единственным зарегистрированным лекарством, способным стабилизировать транстретин и помочь людям с данным заболеванием избежать рисков развития сердечной недостаточности. На данный момент годовой курс данного препарата обойдется примерно в 225 тыс. долларов.

Синтез препарата состоит из пяти стадий и начинается с коммерчески доступной 4-фтор-3-гидроксibenзойной кислоты.



Исходное вещество — 4-фтор-3-гидроксibenзойную кислоту — можно получить исходя из *мета*-крезола по следующей схеме:

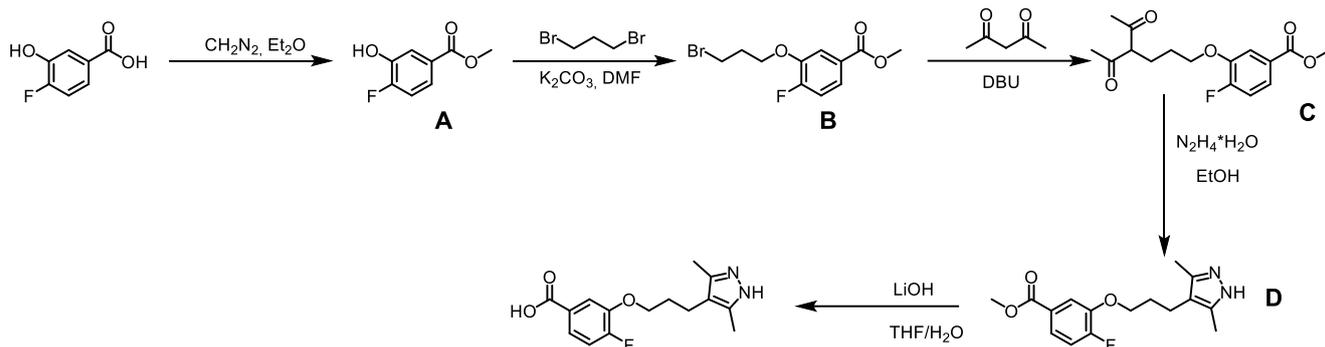


- 1) Определите вещества **A–D**. Изобразите их структурные формулы.
- 2) Определите вещества **E–H**. Изобразите их структурные формулы.
- 3) На стадии получения вещества **E** возможно образование нескольких региоизомеров, из которых только один приведет к нужному целевому продукту. При синтезе преимущественно образуется именно этот региоизомер, а такая региоселективность объясняется термодинамическим (а не кинетическим) контролем, то есть нужный изомер стабильнее. Объясните за счет чего он является более стабильным. Покажите графически стабилизацию нужного региоизомера.

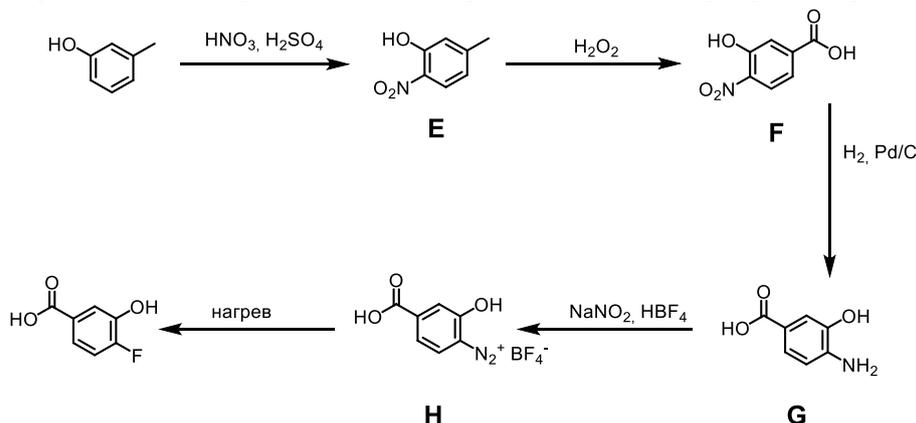
Решение

1) На первой стадии данного синтеза действием диазометана на карбоновую кислоту можно получить сложный эфир **A** – данный способ является классическим способом мягкого и селективного метилирования карбоновых кислот. В последствии добавление поташа приводит к депротонированию фенольной группы, а взаимодействие фенолята с 1,3-дибромпропаном завершается образованием вещества **B**. Вещество ацетилацетон в присутствии DBU подвергается алкилированию по центральному положению – вещество **C**. Полученный 1,3-дикетон вступает реакцию с гидразином с образованием пиразольного

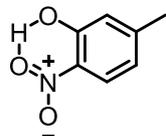
ядра в веществе D. Финальный щелочной гидролиз сложного эфира завершает синтетическую цепочку.



2) При нитровании мета-крезола происходит введение нитрогруппы в орто-положение (E). При воздействии окислителя – пероксида водорода – происходит окисление метильной группы до соответствующей бензойной кислоты F. Действие водорода на палладии приводит к восстановлению нитрогруппы до аминогруппы (G). При действии нитрита натрия в среде тетрафторборной кислоты происходит образование тетрафторбората диазония H. Завершается цепочка нагревом с высвобождением молекулы азота, трифторида бора и образованием финальной 4-фтор-3-гидроксибензойной кислоты.



3) Получение соответствующего региоизомера, указанного ниже, помимо электронных эффектов (сильное орто-ориентирование гидроксильной группы) и отсутствия стерической нагруженности, объясняется дополнительной стабилизацией за счет образования прочной внутримолекулярной водородной связи.



Критерии оценивания

Соединения А–D	8 баллов	
Соединения Е–H	8 баллов	
Объяснение стабилизации за счет водородной связи	3 балла	
Всего	19	