

### 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  $CO_2$ ).

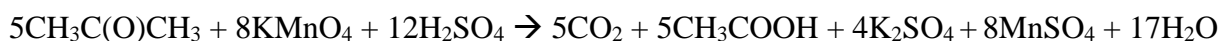
Другой вариант — аллиловый спирт  $CH_2=CHCH_2OH$ , который при жестком окислении образует  $CO_2$  и щавелевую кислоту, то есть тоже годится (пропионовая кислота, щавелевая кислота и  $CO_2$ ).

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	<b>14</b>	

## 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  $\text{FeSO}_4$  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  $200^\circ\text{C}$ , потеря массы равна 61,11% (реакция 3). Остаток после прокаливания представляет собой черный порошок **Д** массой 5,6 г.

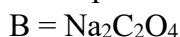
- 1) Определите вещества **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**. Приведите необходимые расчеты и пояснения.
- 2) Напишите уравнения реакций 1, 2 и 3.
- 3) Что вы знаете о свойствах вещества **Д**, полученного в данной реакции?

### Решение

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



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

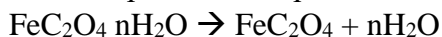


Проверка: два моля формиата натрия  $68 \times 2 = 136$ , моль оксалата натрия 134. Снижение массы соответствует условию.

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



Тогда первая стадия разложения — это удаление воды:



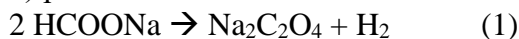
По потере массы можно рассчитать величину  $n$ :

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 <b>А</b> , <b>Б</b> , <b>В</b> , <b>Д</b> по 2 балла	8 баллов	при подтверждении расчетом
<b>Г</b>	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	<b>16</b>	

### 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	<b>17</b>	

#### 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  $\text{SO}_2$ ) раствор становится мутным и приобретает бурую окраску, но при дальнейшем добавлении  $\text{SO}_2$  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.

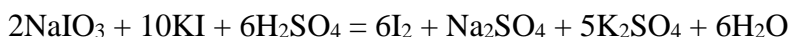
#### Решение

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

Возможные варианты —  $\text{NaIO}_3$  и  $\text{NaIO}_4$

2) Чтобы выбрать между этими вариантами, рассмотрим количественные данные, проведем расчет для  $\text{NaIO}_3$  и  $\text{NaIO}_4$

*Расчет для  $\text{NaIO}_3$*

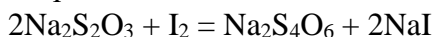


0,1 г  $\text{NaIO}_3$  составляет  $0,000505 = 5,05 \cdot 10^{-4}$  моль

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

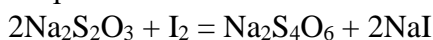
*Расчет для  $\text{NaIO}_4$*



0,1 г  $\text{NaIO}_4$  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.



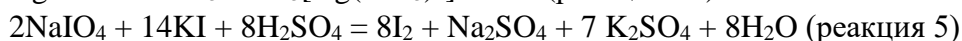
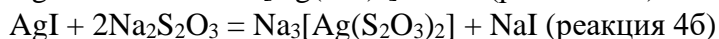
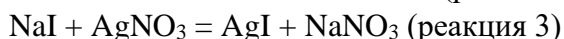
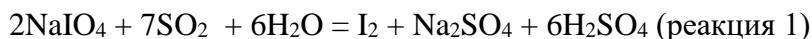
1000 мл раствора содержат 0,1 моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$x$  мл содержат 0,003736 моль

$x = 37,36$  мл, что соответствует условию. Значит исходная соль —  $\text{NaIO}_4$ .

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 $\text{NaIO}_4$	5 баллов	Если рассмотрены другие варианты, например $\text{NaIO}_3$ (или $\text{NaBrO}_3$ ). 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	<b>18</b>	

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  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В нашем случае катализатором служит  $\text{NO}_2$ , а до введения  $\text{NO}_2$  реакция не начинается.

После введения  $\text{NO}_2$  происходит реакция:

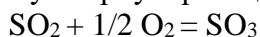


Далее  $\text{NO}$  окисляется кислородом:



и полученный  $\text{NO}_2$  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  $\text{SO}_2$  и кислород,  $\text{NO}_2$  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  $\text{SO}_2$  равно  $51,2 : 64 = 0,8$  моль. Первоначальное количество  $\text{O}_2$  равно  $10,24 : 32 = 0,32$  моль, а количество  $\text{NO}_2$  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  $\text{SO}_3$  и останется 0,16 моль  $\text{SO}_2$** .

Оставшийся диоксид серы вступит в реакцию (1), при этом он перейдет в триоксид (образуется 0,16 моль  $\text{SO}_3$ ), а также получится 0,16 моль  $\text{NO}$ , а 0,04 моль  $\text{NO}_2$  останется в избытке.

Таким образом, состав смеси по окончании реакций: **0,8 моль  $\text{SO}_3$ , 0,04 моль  $\text{NO}_2$  и 0,16 моль  $\text{NO}$** .

2) При расчете давления мы не будем учитывать триоксид серы, так как при  $23^\circ\text{C}$  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  $\text{NO}_2$ , который находится в равновесии со своим димером  $\text{N}_2\text{O}_4$ , причем равновесие сдвигается в сторону димера при понижении температуры. При  $23^\circ\text{C}$  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.

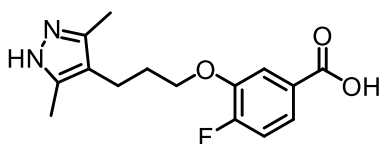
4) Реакции написаны выше

### 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	<b>16</b>	

### Задача 6

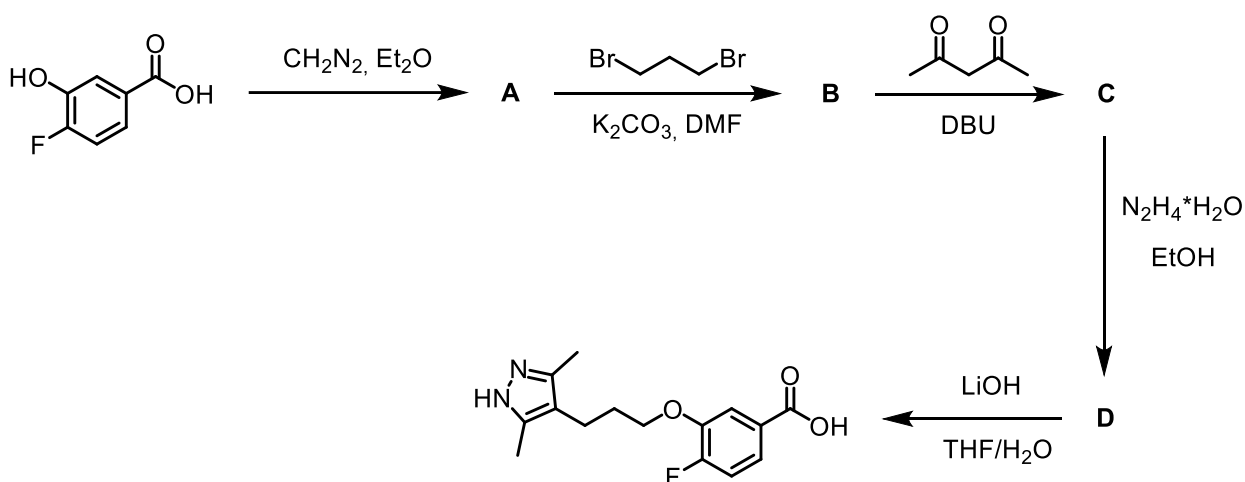
25 ноября 2024 года управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) одобрило использование препарата акорамидис, разработанного компанией BridgeBio Pharma, для лечения транстиретиновой амилоидной кардиомиопатии — прогрессирующего генетического заболевания.



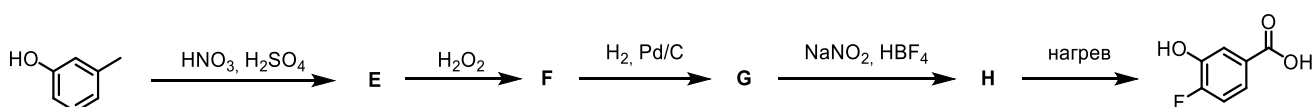
акорамидис

Акорамидис является первым и пока единственным зарегистрированным лекарством, способным стабилизировать транстиретин 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:

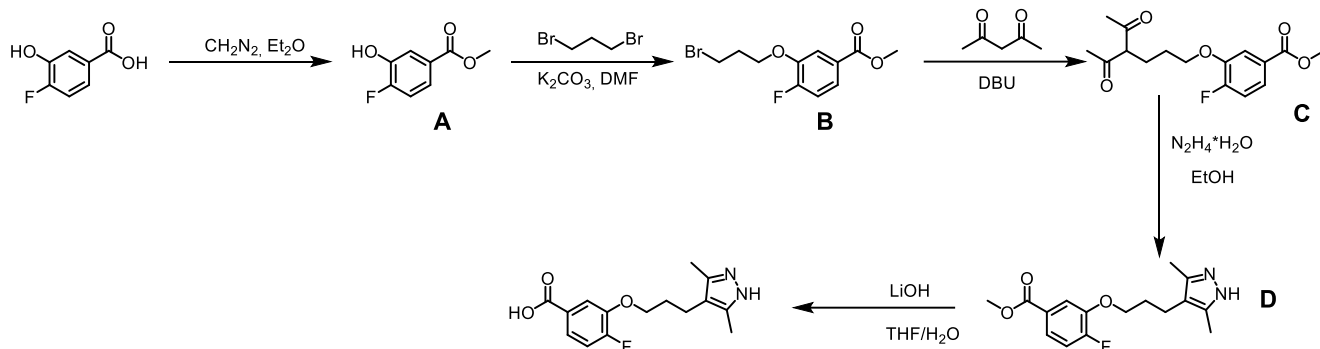


- 1) Определите вещества **A–D**. Изобразите их структурные формулы.
- 2) Определите вещества **E–H**. Изобразите их структурные формулы.
- 3) На стадии получения вещества **E** возможно образование нескольких региоизомеров, из которых только один приведет к нужному целевому продукту. При синтезе преимущественно 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.

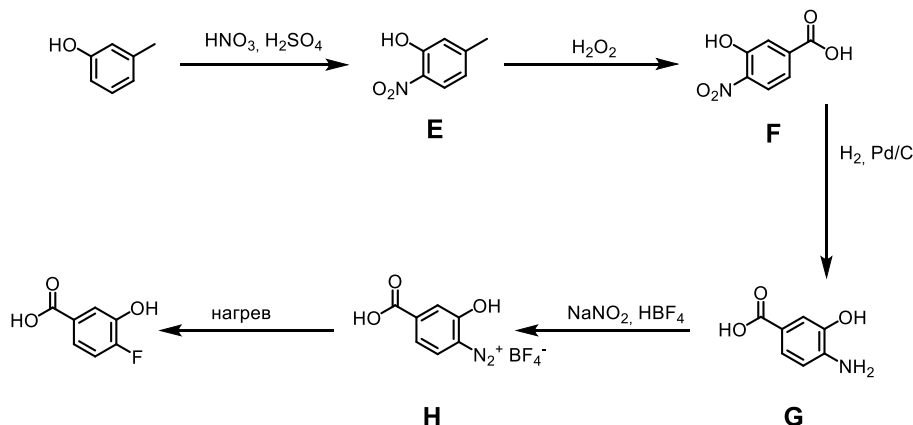
#### Решение

1) На первой стадии данного синтеза действием diazometана 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

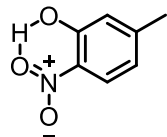
ядра в веществе D. Финальный щелочной гидролиз сложного эфира завершает синтетическую цепочку.



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 палладию 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–Н	8 баллов	
Объяснение стабилизации за счет водородной связи	3 балла	
Всего	<b>19</b>	