

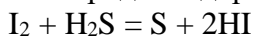
### Задача 1

При взаимодействии водного раствора, содержащего 1,056 г окислителя, с эквивалентным количеством раствора йодистоводородной кислоты получен единственный продукт — суспензия йода в воде. При реакции указанной суспензии с избытком сероводорода выпадает в осадок 0,576 г серы.

- 1) Определите неизвестный окислитель, ответ подтвердите расчетом.
- 2) Напишите уравнения упомянутых реакций, а также уравнения реакций, которые могут происходить при взаимодействии данного окислителя с сероводородом.

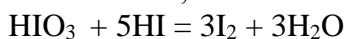
#### Решение

1) Так как в реакции образуется только иод и вода, то окислителем может быть кислота, содержащая иод в положительной степени окисления, либо вещество, содержащее только кислород и водород, например, пероксид водорода.



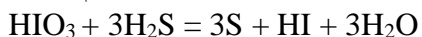
В реакции образуется  $0,576 : 32 = 0,018$  моль серы

Следовательно в первой реакции было получено 0,018 моль иода. Предположим, что окислителем является  $HIO_3$ , тогда (по уравнению реакции) количество окислителя должно составлять 0,006 моль:



$1,056 : 0,006 = 176$ , что соответствует молярной массе  $HIO_3$ , таким образом предположение подтверждается расчетом.

Реакция



Образующийся йодоводород может вступать в реакцию с оставшейся  $HIO_3$

$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$ , полученный иод также может снова взаимодействовать с сероводородом:  $I_2 + H_2S = S + 2HI$

Также возможно протекание первой реакции с образованием других продуктов, например  $6HIO_3 + 5H_2S = 3I_2 + 5SO_2 + 8H_2O$ , при этом  $SO_2$  также будет взаимодействовать с имеющимися в системе восстановителями.

### Задача 2

Смесь газообразных углеводородов, которые являются ближайшими гомологами, объемом 17,92 л (н.у.) смешали с парами воды и пропустили в реактор, заполненный раствором сульфата ртути. На выходе из реактора жидкие продукты сконденсировали и поглотили водой, получив раствор объемом 250 мл. 10 мл этого раствора отобрали в отдельную колбу и обработали аммиачным раствором оксида серебра, при этом было получено 1,73 г осадка металлического серебра.

Непрореагировавшая смесь газов имела плотность по водороду 15,8. К смеси добавили двухкратный избыток водорода (по отношению к количеству, необходимому для полного гидрирования обоих газов) и пропустили смесь над платиновым катализатором. После реакции объем смеси составил 33,6 л (н.у.), и она не обесцвечивала бромную воду.

- 1) Определите какие углеводороды составляли исходную смесь.
- 2) Определите количественный состав исходной смеси (в объемных %)
- 3) Определите степень превращения каждого из углеводородов в реакции гидратации.
- 4) Напишите уравнения упомянутых реакций

#### Решение:

1) В реакторе, заполненном раствором сульфата ртути, очевидно происходит реакция гидратации (Кучерова). Следовательно исходная смесь состоит из алкинов. Один из

продуктов реакции — альдегид (так как продукты вступают в реакцию серебряного зеркала), значит один из исходных углеводородов — ацетилен.

Другим обоснованием присутствия в смеси ацетилена является средняя молекулярная масса смеси, равная 31,6. Молярная масса одного из компонентов должна быть меньше этой величины.

По условию углеводороды — ближайшие гомологи. Значит второй углеводород — метилацетилен (пропин).

2) а) Определим количество прореагировавшего ацетилена. Было получено 0,016 моль серебра ( $1,73 : 108 = 0,016$ ).

По уравнению реакции:  $\text{CH}_3\text{CHO} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} = \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$   
0,016 моль серебра соответствуют 0,008 моль ацетальдегида в пробе (10 мл). Значит во всем объеме (250 мл) было 0,2 моль ацетальдегида — в реакцию гидратации вступило **0,2 моль** ацетилена.

б) Определим количественный состав смеси, которая не вступила в реакцию гидратации.

Пусть  $x$  — доля ацетилена в этой смеси

$$26x + 40(1-x) = 15,8 \times 2 = 31,6$$

$$40 - 14x = 31,6, \quad 14x = 8,4, \quad x = 0,6. \text{ В смеси } 60\% \text{ ацетилена и } 40\% \text{ метилацетилена.}$$

в) Определим общее количество газовой смеси на выходе из реактора гидратации.

Пусть объем этой смеси (ацетилен + метилацетилен)  $V$  л, тогда на ее полное гидрирование требуется  $2V$  л водорода. Взято в два раза больше водорода, значит взято  $4V$  л, общий объем газовой смеси составил  $5V$  л.

$2V$  л вступило в реакцию, углеводороды прореагировали полностью (их объем не изменился), осталось  $3V$  л, что по условию составляет 33,6 л. Значит  $V = 11,2$  л, что составляет 0,5 моль.

г) Так как соотношение углеводородов в этой смеси нам уже известно, то ацетилена:

$$0,5 \times 0,6 \text{ моль} = \mathbf{0,3 \text{ моль}}, \text{ метилацетилена} = \mathbf{0,2 \text{ моль}}.$$

г) Остается узнать, сколько метилацетилена в той части, что вступила в реакцию гидратации.

Это можно сделать по разности, так как всего в исходной смеси 0,8 моль газов.

$$0,8 - 0,2 - 0,3 - 0,2 = \mathbf{0,1 \text{ моль}}.$$

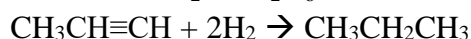
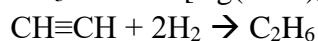
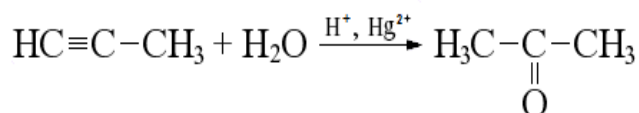
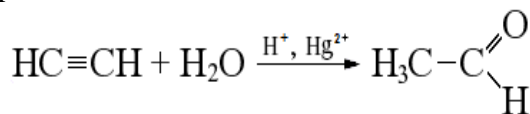
д) таким образом в исходной смеси

$$\mathbf{\text{ацетилена: } 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ моль или } \mathbf{62,5\%}}$$

$$\mathbf{\text{метилацетилена: } 0,1 + 0,2 = 0,3 \text{ моль } \mathbf{37,5\%}}$$

3) Степень превращения это отношение прореагировавшего вещества к его общему количеству, что для ацетилена составляет  $0,2 : 0,5 = 40\%$ , а для метилацетилена  $0,1 : 0,3 = 33,33\%$

4) реакции



**Задача 3**

Известно, что электролиты, которые в таблице растворимости характеризуются как нерастворимые, всегда в какой-то степени переходят в раствор в виде ионов. Растворимость таких веществ обычно характеризуют величиной произведения растворимости, которая постоянна для данного вещества при данной температуре и вычисляется как произведение равновесных концентраций (в моль/л) всех ионов, которые образуются при его диссоциации (если при диссоциации образуется несколько одинаковых ионов, то концентрация возводится в соответствующую степень). Например, произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{S}$  вычисляется как:  $[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$ .

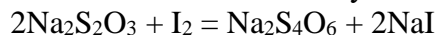
Для определения произведения растворимости иодата бария  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  провели следующий эксперимент. Приготовили насыщенный раствор иодата бария при  $25^\circ\text{C}$  и отобрали пипеткой порцию этого раствора (не содержащую твердых частиц) объемом 10,00 мл. Раствор из пипетки перенесли в колбу, содержащую избыток иодида калия в растворе  $\text{HCl}$  (1 моль/л), при этом раствор окрасился в желтый цвет. Желтый раствор титровали раствором тиосульфата натрия с концентрацией 0,015 моль/л до исчезновения окраски. На титрование потребовалось 8,00 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

- 1) Рассчитайте произведение растворимости иодата бария при  $25^\circ\text{C}$
- 2) Рассчитайте концентрацию насыщенного раствора иодата бария в мг/мл.
- 3) Напишите уравнение реакции между иодатом бария и иодидом калия в кислой среде и уравнение реакции, на которой основано титрование.

**Решение:**

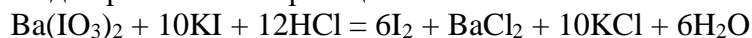
При внесении иодата калия в раствор иодида калия происходит окислительно-восстановительная реакция с выделением иода (это дополнительно подтверждается желтой окраской раствора).

Количество иода можно узнать по объему тиосульфата натрия, затраченного на титрование:



8 мл раствора тиосульфата натрия содержат  $0,008 \times 0,015 = 0,00012$  моль или 0,12 ммоль тиосульфата натрия. Следовательно в растворе было 0,06 ммоль иода.

Иод образовался по реакции



Чтобы получилось 0,06 ммоль иода, нужно 0,01 ммоль иодата бария

- 1) В 10 мл содержится 0,01 ммоль иодата бария, что соответствует концентрации 1 ммоль/л или  $0,001$  моль/л ( $10^{-3}$  моль/л).

Иодат бария диссоциирует по уравнению  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$

Произведение растворимости:  $[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 0,001 \times (0,002)^2 = 4 \cdot 10^{-9}$

- 2) Мы уже знаем, что концентрация насыщенного раствора иодата бария равна 1 ммоль/л =  $10^{-3}$  моль/л, что соответствует  $10^{-6}$  моль/мл.

Молярная масса иодата бария  $M = 2 \times (127 + 3 \times 16) + 137 = 487$  г, значит концентрация раствора составляет  $487 \times 10^{-6}$  г/мл =  $487 \times 10^{-3}$  мг/мл = 0,487 мг/мл.

3) реакция (1):  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + 10\text{KI} + 12\text{HCl} = 6\text{I}_2 + \text{BaCl}_2 + 10\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$

реакция (2):  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

**Задача 4**

Минерал **Ф** состоит из трех элементов, два из которых металлы, часто используемые для изготовления ювелирных изделий, а третий — неметалл. Минерал устойчив к действию разбавленных кислот и щелочей. При действии азотной кислоты на 13,58 г минерала он частично растворяется, при этом остается нерастворимый остаток желтого цвета, масса которого после промывания и высушивания составляет 3,94 г. Если подействовать на 13,58 г минерала **Ф** царской водкой, он переходит в раствор, и выпадает белый осадок, масса которого

после отделения от раствора, промывания и высушивания равна 8,61 г. Если к раствору, полученному после обработки **Ф** азотной кислотой, добавить избыток хлорида натрия, можно получить тот же белый осадок той же массой 8,61 г. Осадок не растворяется ни в разбавленных кислотах, ни в щелочах, но легко растворяется в водном растворе аммиака. После выпадения осадка, помимо оставшейся азотной кислоты и добавленных ионов, в растворе находится двухосновная кислота.

1) Из каких элементов состоит минерал? Определите его формулу. Приведите необходимые рассуждения и расчеты.

2) Напишите уравнения реакций растворения минерала в  $\text{HNO}_3$  и в царской водке и реакцию растворения белого осадка в аммиаке

#### **Решение:**

1) Условие подсказывает, что металлы в составе минерала — это золото и серебро.

Помимо использования в составе ювелирных изделий, на это указывает тот факт, что золото не растворяется в азотной кислоте и имеет желтый цвет, а при взаимодействии с царской водкой золото растворяется, но зато серебро выпадает в виде хлорида серебра.

Проверим эти предположения расчетом.

3,94 г составляют  $3,94 : 197 = 0,02$  моль Au

8,61 г составляют  $8,61 : (108 + 35,5) = 0,06$  моль хлорида серебра и соответственно 0,06 моль серебра в минерале. Соотношение моль Au к моль Ag = 1 : 3, получение целого атомного отношения подтверждает предположение.

Определим третий элемент минерала

Взятая навеска минерала содержит 3,94 г золота и  $0,06 \times 108 = 6,48$  г серебра, в сумме 10,42 г металлов. На неметалл остается  $13,58 - 10,42 = 3,16$  г.

При подстановке различных количеств неметалла (в моль), кратных 0,01 моль, получаем одну молярную массу 79 при содержании 0,04 моль. Это соответствует селену, которого в минерале два атома.

Таким образом, простейшая формула минерала  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$

Некоторые участники не пытались сделать такой расчет, а сразу предполагали, что минерал — сульфид. В этом случае молярное содержание серы оказывалось  $3,16 : 32 = 0,098$  моль.

При округлении это давало 0,1, т.е. пять атомов серы на один атом золота. Такой полисульфидный минерал маловероятен, да и число получается неточно.

2) реакции

*реакция 1:*  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2 + 14\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Au} + 5\text{H}_2\text{O} + 11\text{NO}_2$

*реакция 2:*  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2 + 14\text{HNO}_3 + 7\text{HCl} = 3\text{AgCl} + \text{HAuCl}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SeO}_3 + 14\text{NO}_2$

*реакция 3:*  $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

#### **Задача 5**

Вещество **X** — газ, самовоспламеняющийся на воздухе. Его молекула состоит из атомов двух элементов — **Э** и **П**. Элемент **П** является самым распространенным во Вселенной.

Получить **X** можно взаимодействием токсичного газа **T** (который тоже представляет собой бинарное соединение и состоит из элементов **Э** и **Ф**) с солью **Б**, которая широко применяется в органическом синтезе в качестве восстановителя. Соль **Б** содержит три элемента. Анион данной соли представляет собой атом **Э** в тетраэдрическом окружении атомов **П**. Катион соли **Б** — широко распространенный металл, соединения которого окрашивают пламя в желтый цвет. Реакция идет по уравнению:



Г также представляет собой соль, аналогичную по составу соли Б, но содержит элемент Ф вместо П. Плотности паров газов Т и Х относятся как 2,4286 : 1. Число электронов в молекуле Т в два раза больше, чем в Х, а суммарное число атомов в молекуле Т в два раза меньше, чем в Х. Элементы Э и Ф относятся к одному периоду в таблице Д. И. Менделеева.

1. Определите элементы Э, П, Ф, а также катион соли Б. Ответ обоснуйте.
2. Определите газы Х и Т, а также соль Б. Ответ обоснуйте.
3. Изобразите структурную формулу Х, если известно, что в его молекуле присутствует два типа атомов П. Какие виды связи имеются в молекуле Х?
4. Приведите продукт восстановления циклогексанона солью Б.
5. Напишите уравнение синтеза Х из Т и определите соль Г.

**Решение:**

Начинать решение удобно с элемента П, так как указано, что это — самый распространенный элемент во Вселенной (а не на Земле!), что сразу намекает на водород.

Следующая «зацепка» — соль Б, которая 1) очевидно, содержит катион натрия и анион ЭН<sub>4</sub><sup>n-</sup> и 2) соль широко используется как восстановитель в органическом синтезе. Логично предположить, то солью Б может быть боргидрид натрия NaBH<sub>4</sub>.

Теоретически это может быть и NaAlH<sub>4</sub>, в этом случае Э = алюминий. Такой вариант следует исключить, в тогда можно будет считать, что обоснование структуры Б сделано полное.

Чтобы определить формулу гидрида, следует рассмотреть реакцию его получения:

Элемент Ф, который может заменить водород в анионе ЭН<sub>4</sub><sup>-</sup>, находится в том же периоде, что элемент Э — это очевидно фтор, если Э = бор, или хлор, если Э = Al.

Однако гидрид алюминия и тем более хлорид алюминия — твердые вещества, а у нас речь идет о газах. Соответственно Э = бор, а Х — один из гидридов бора.

Следовательно, газ Т = BF<sub>3</sub>, а Х (по условию) содержит в два раза больше атомов, значит это B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Проверим отношение их молекулярных масс (и соответственно плотностей паров). M<sub>T</sub> = 19×3 + 11 = 68, M<sub>X</sub> = 22 + 6 = 28.

68 : 28 = 2,4286, что соответствует условию.

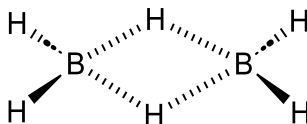
Таким образом: элементы П = H, Э = B, Ф = F.

Катион соли Б = натрий

Вещества: Х = B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Т = BF<sub>3</sub>, Б = NaBH<sub>4</sub>, Г = NaBF<sub>4</sub>.

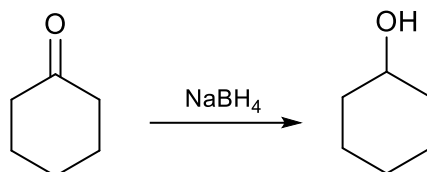
Начинать решение задачи можно и от самовоспламеняющегося на воздухе газа. Таких немного, это, естественно, гидриды; и из вариантов SiH<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, AlH<sub>3</sub> по агрегатному состоянию проходит еще и силан (оценено в нескольких работах), но там не сойдутся цифры условия и фторид. Здесь, как и в случае NaBH<sub>4</sub>, без такой фильтрации возможных структур обоснование нельзя считать полноценным.

Структурная формула диборана:



Виды связей в молекуле: обычные ковалентные связи между бором и концевыми атомами водорода и двухэлектронные трехцентровые связи с участием атомов бора и мостиковых атомов водорода (полноценная (для данной задачи) характеристика структуры).

При восстановлении циклогексанона боргидридом натрия получается циклогексанол:



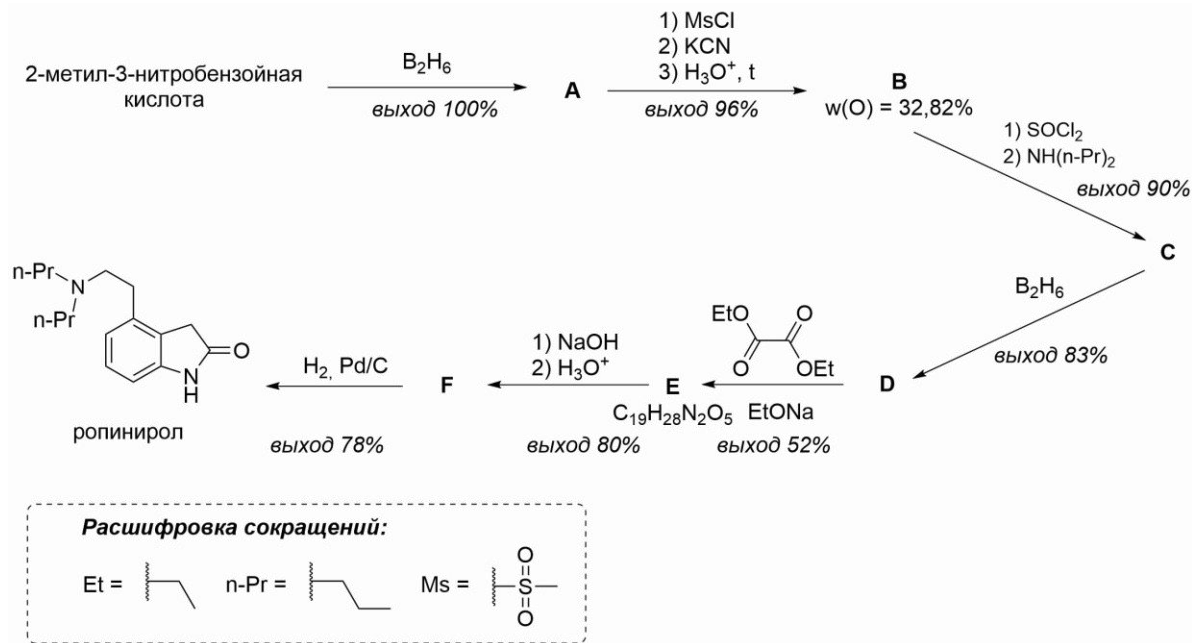
Синтез X:  $4\text{BF}_3 + 3\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{NaBF}_4$

### Задача 6

**6.** Лекарство ропинирол, используется для лечения болезни Паркинсона. По своему действию ропинирол – агонист (стимулятор) дофаминовых рецепторов. Компенсируя дефицит дофамина, ропинирол уменьшает симптомы паркинсонизма. В США он был одобрен для медицинского применения только в 1997 году, а уже к 2022 году ропинирол занял 156-е место по частоте назначения.

Неожиданная и удивительная история произошла в ноябре 2012 года в связи с побочным действием ропинирола. Француз Дидье Жамбар принимал ропинирол с 2003 по 2010 год, из-за препарата у пациента развилась лудомания — патологическое влечение к азартным играм, которое продолжалось, пока он не прекратил прием препарата. После этого Жамбар подал иск в суд, и в итоге апелляционный суд Ренна обязал компанию-производителя лекарства выплатить ему 197 000 евро.

Препарат получают исходя из 2-метил-3-нитробензойной кислоты по следующей схеме:



1) Определите промежуточные соединения А–F, изобразите их структурные формулы.

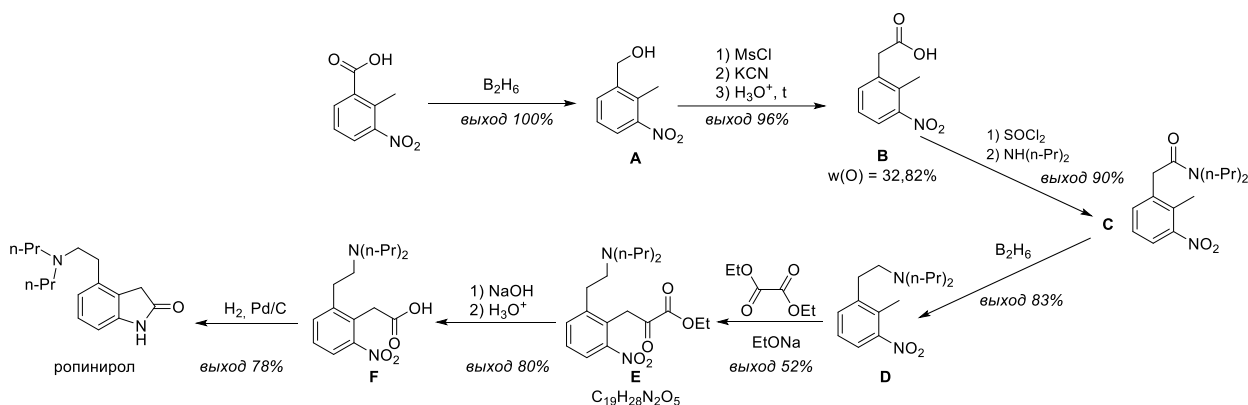
В качестве дополнительной информации учтите, что соединение E с брутто-формулой  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$  в своем составе содержит сложноэфирную группу, а соединения А–F содержат в молекуле нитрогруппу.

Массовая доля кислорода в соединении B равна 32,82%.

2) Рассчитайте массу исходной 2-метил-3-нитробензойной кислоты, которую нужно взять, чтобы получить 100 г ропинирола с учетом выходов продукта на каждой стадии, которые указаны под стрелками.

### Решение

На первой стадии происходит классическое восстановление карбоксильной группы до спиртовой, причем сохранение нитрогруппы можно понять по следующему соединению **B**. При действии мезилхлорида, с последующим нуклеофильным замещением цианидом калия, образуется промежуточное соединение содержащее в своем составе нитрильную группу, гидролиз которой приводит к кислоте **B**, состав подтверждается исходя из массовой доли кислорода –  $C_9H_9NO_4$ . Затем к полученной кислоте прибавляют тионилхлорид, который образует хлорангидрид соответствующей кислоты, а при взаимодействии с дипропиламином образуется соединение **C**. Восстановление амида приводит к образованию амина **D**. По брутто-формуле и указанию на наличие сложноэфирной группы в составе можно верно указать строение вещества **E**. При дальнейшем щелочном гидролизе и декарбоксилировании образуется кислота **F**, строение этого соединения можно понять исходя из ретросинтетического анализа, логично что свободная карбоксильная группа при восстановлении нитрогруппы до аминогруппы будет тут же реагировать с образованием циклического амида – конечного вещества ропинирола.



Для определения массы исходного вещества необходимо узнать общий выход по всем реакциям:  $1 \times 0,96 \times 0,9 \times 0,83 \times 0,52 \times 0,8 \times 0,78 = 0,2327$ .  $n(\text{ропинирола}) = 100/260 = 0,385$  моль. Необходимое количество исходной 2-метил-3-нитробензойной кислоты =  $0,385/0,2327 = 1,65$  моль. Масса кислоты =  $1,65 \times 181 = 299,5$  г.