

Вариант I

1. 59 г янтарной (бутандикарбоновой) кислоты поместили в 500 мл бензола, добавили 200 мл 96%-го этилового спирта (плотность 0,789 г/мл), к полученной смеси осторожно добавили 5 мл серной кислоты (96 %, плотность 1,84 г/мл). Реакционную смесь кипятили с насадкой Сокслета, ход реакции контролировали методом ЖХ. Реакцию закончили, когда на хроматограмме отсутствовала янтарная кислота.

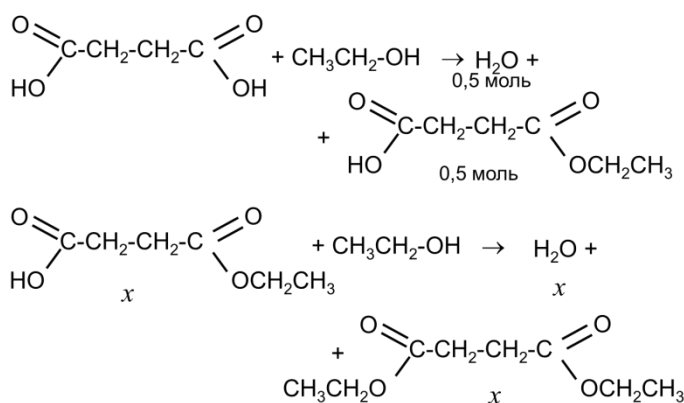
1) Напишите структурные формулы исходных веществ и полученных в описанном процессе продуктов. Рассчитайте выход продуктов реакции, если выделилось 21,68 мл воды (плотность воды примите равной 1 г/мл).

2) Зачем берется избыток этилового спирта?

3) В чем смысл использования насадки Сокслета? Нужно ли в данном случае для увеличения выхода продукта использовать абсолютный этиловый спирт?

Решение:

1) Янтарная кислота может реагировать с этиловым спиртом с получением моноэфира и диэфира. Соотношение продуктов данного процесса можно определить на основе данных о количестве выделившейся воды.



Масса воды в этиловом спирте:

$$\{m(\text{H}_2\text{O})\}_{\text{в спирте}} = 0,04 \cdot 200 \cdot 0,789 = 6,312 \text{ г}$$

Масса воды в серной кислоте:

$$\{m(\text{H}_2\text{O})\}_{\text{в серн. к-те}} = 0,04 \cdot 5 \cdot 1,84 = 0,368 \text{ г}$$

Масса воды, выделившаяся в ходе реакций:

$$\{m(\text{H}_2\text{O})\}_{\text{обр. в реакциях}} = 21,68 - 6,312 - 0,368 = 15 \text{ г}$$

$$\{n(\text{H}_2\text{O})\}_{\text{обр. в реакциях}} = 15/18 = 0,833 \text{ моль}$$

Количество вещества янтарной кислоты:

$$n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4) = 59/118 = 0,5 \text{ моль}$$

Реакция получения моноэфира прошла полностью, в ней образовалось 0,5 моль воды и 0,5 моль моноэфира. Из 0,5 моль моноэфира x моль прореагировало со спиртом с получением x моль диэфира и x моль воды.

Найдем x :

$$\{n(\text{H}_2\text{O})\}_{\text{обр. в реакциях}} = x + 0,5 = 0,833 \text{ моль}$$

$$x = 0,333 \text{ моль}$$

Моноэфира получено:

$$n_{\text{моноэфира}} = 0,5 - 0,333 = 0,167 \text{ моль}$$

Диэфира получено:

$$n_{\text{диэфира}} = 0,333 \text{ моль}$$

Выходы продуктов:

$$\eta_1 = 0,167 / 0,5 = 0,334 \text{ (33,4 \%);}$$

$$\eta_2 = 0,333 / 0,5 = 0,666 \text{ (66,6 \%)}.$$

2) Так как реакция этерификации равновесная, увеличение концентрации исходных соединений, согласно принципу Ла-Шателье приводит к увеличению выхода конечных соединений.

3) Насадка Сокслета используется для отгонки как тройной (бензол-спирт-вода), так и двойной (бензол-спирт) азеотропной смеси. Удаление одного из продуктов реакции (воды) смещает равновесие в сторону образования продуктов. Так как используется водный раствор серной кислоты, в результате реакции образуется вода, используется насадка Сокслета, то использование абсолютного этилового спирта в данном случае не оправдано.

Критерии оценивания

1. Структурные формулы янтарной кислоты **2 балла**, моноэфира и диэфира – **по 1 баллу** – всего за структурные формулы **4 балла**;
Вычисление массы воды, выделившейся в процессе взаимодействия – **2 балла**;
Расчет количества вещества моно и диэфира – **8 баллов**.
2. Ответ на вопрос про избыток спирта - **2 балла**.
3. За объяснение назначения насадки Сокслета - **2 балла**;
За ответ на вопрос об использовании абсолютного спирта - **2 балла**.

2. **Закон кратных отношений:** если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как небольшие целые числа.

Соотношения С:Н в трех жидких углеводородах А, Б и В, содержащих одинаковое число атомов углерода в молекулах, равны 6, 9 и 12 соответственно. Соединение В можно получить как из А, так и из Б. Известно также, что вещества А и В устойчивы к действию раствора марганцовки, медленно реагируют с бромом (в разных условиях), тогда как вещество Б обесцвечивает бромную воду. Фотохимическое хлорирование вещества В приводит к образованию известного инсектицида, представляющего собой белое кристаллическое нерастворимое в воде вещество. В последнее время применение данного инсектицида ограничено из-за его тератогенного (вызывает уродства у эмбрионов) и канцерогенного воздействия.

- 1) Назовите вещества А, Б и В, напишите их молекулярные и структурные формулы, учитывая тот факт, что при присоединении 1 моль брома к веществу Б образуется только 1 продукт.
- 2) Приведите уравнения упомянутых в задаче реакций.
- 3) Справедлив ли закон кратных отношений в органической химии?

Решение:

- 1) Найдем простейшие формулы углеводородов А, Б и В.

$$A: C_xH_y; \quad x:y = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} = 0,5:1 = 1:2; \quad CH_2$$

Б: C_xH_y ; $x:y = \frac{9}{12} : \frac{1}{1} = 0,75:1 = 3:4$; C_3H_4

В: C_xH_y ; $x:y = \frac{12}{12} : \frac{1}{1} = 1:1$; CH

Число атомов углерода в молекулах А, Б и В одинаково по условию. Тогда для них можно получить формулы C_3H_6 , C_3H_4 и C_3H_3 , но учитывая, что C_3H_6 (как пропен, так и циклопропан) обесцвечивает бромную воду, а вещество с формулой C_3H_3 неизвестно, умножаем все индексы на 2.

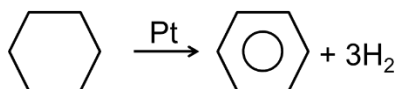
А - C_6H_{12} , циклогексан.

Б - C_6H_8 , циклогекса-1,4-диен (здесь именно 1,4 изомер, а не 1,3, так как только в случае 1,4 изомера при взаимодействии с одним молем брома образуется только один продукт, в случае 1,3 диена возможно образование 1,2 и 1,4 дибром производных).

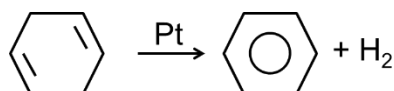
В - C_6H_6 , бензол.

2) Уравнения реакций:

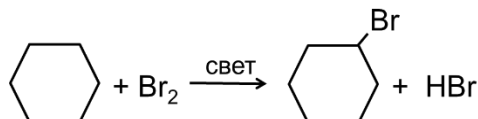
Реакция 1. Получение вещества В из А - получение бензола каталитическим дегидрированием циклогексана:



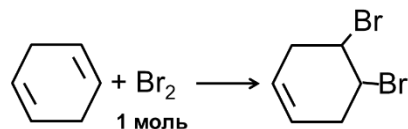
Реакция 2. Получение вещества В из Б - получение бензола каталитическим дегидрированием циклогекса-1,4-диена:



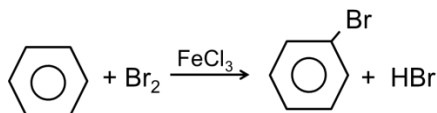
Реакция 3. Реакция вещества А (циклогексан) с бромной водой происходит под действием света:



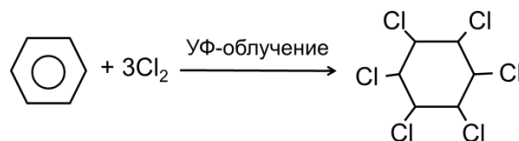
Реакция 4. Вещество Б (циклогекса-1,4-диен) обесцвечивает бромную воду:



Реакция 5. Вещество В (бензол) реагирует с бромом в присутствии катализаторов - кислот Льюиса:



Реакция 6. При взаимодействии бензола (вещества В) с хлором, проходящем под действием ультрафиолетового облучения, образуется 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан:



1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан образует 8 пространственных изомеров, смесь которых используется в качестве инсектицида («Линдан»).

3) В формулировке «...то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как **небольшие** целые числа» в органической химии закон, конечно, не применим. Возьмем, например, соединения $C_{30}H_{62}$ и $C_{30}H_{60}$, числа 62 и 60 никак нельзя назвать небольшими.

Критерии оценивания

1. За определение веществ А и В - **по 3 балла**, за определение вещества Б - с обоснованием структурной формулы - **4 балла**
 2. За уравнения реакций 1,2,3,4 - **по 1 баллу**, всего **4 балла**;
за уравнение 5 и 6 **по 2 балла** - всего **4 балла**;
 3. За ответ на вопрос - **2 балла**.
3. 560 мл (н.у.) углеводорода полностью поглотили 25 л бромной воды (избыток); изменением объема пренебречь. рН полученного раствора составил 3,14. Из полученного раствора были выделены два бром-содержащих вещества, элементный состав одного из них: С–26,12 %, Н–4,34 %, Вг–69,5 %, а во втором содержании брома составило 47,83 %.
- 1) Напишите уравнения протекающих реакций (используйте структурные формулы органических веществ).
 - 2) Определите выходы бромсодержащих продуктов.
 - 3) Какие продукты получатся при пропускании углеводорода в метанольный раствор брома? В раствор брома в четыреххлористом углероде?

Решение:

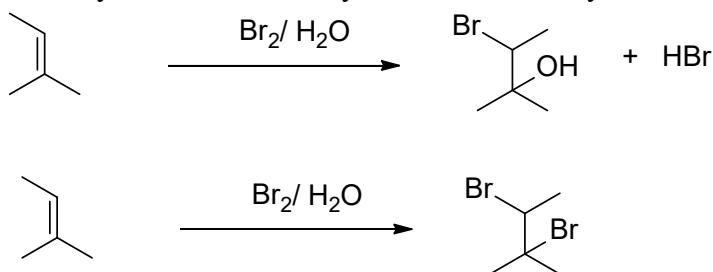
1) Определим формулу одного из продуктов.

$C_xH_yBr_z$

$$x : y : z = \frac{26,12}{12} : \frac{4,34}{1} : \frac{69,5}{80} = 2,177 : 4,34 : 0,868 = 2,5 : 5 : 1 = 5 : 10 : 2$$

Формула $C_5H_{10}Br_2$. Исходный непредельный углеводород содержит 5 атомов углерода.

В ходе процесса возникла кислая среда, а при обычном присоединении брома к алкадиенам или алкинам кислотность среды не меняется. Кислая среда образуется при сопряженном присоединении к алкенам, протекающем с участием воды. В реакцию сопряженного присоединения вступают алкены, способные образовывать устойчивый карбкатион. В данном случае это 2-метилбутен-2 и 2-метилбутен-1.



2) Массовая доля брома в продукте сопряженного присоединения $C_5H_{11}OBr$:

$$w_{Br} = 80/167 = 0,479.$$

Вычислим количество вещества HBr .

$$pH = 3,14, \text{ следовательно } [H^+] = 10^{-3,14} = 7,24 \cdot 10^{-4}.$$

$$n_{HBr} = 25 \cdot 7,24 \cdot 10^{-4} = 0,0181 \text{ моль}$$

Количество вещества углеводорода:

$$n = 560/22400 = 0,025 \text{ моль.}$$

В реакцию сопряженного присоединения вступило 0,0181 моль углеводорода, выход $C_5H_{11}OBr$:

$$\eta_1 = 0,0181/0,025 = 0,724 (72,4 \%)$$

Выход $C_5H_{10}Br_2$:

$$\eta_2 = (0,025 - 0,0181)/0,025 = 0,276 (27,6 \%).$$

3) В спирте в качестве одного из продуктов будет метоксипроизводное (вместо OH группы -OCH₃). В четыреххлористом углероде будет в качестве единственного продукта дибромпроизводное.

Критерии оценивания

1. Определение молекулярной формулы галогеналкана по заданным массовым долям всех элементов – **2 балла**;

Определения молекулярной формулы продукта сопряженного присоединения - **4 балла**;

Определение структурной формулы одного из исходных алкенов (2-метилбутен-2 или 2-метилбутен-1) - **4 балла**, если указано оба, то +1 балл, т.е. за определение структурных формул – исходных алкенов - максимально **5 баллов**;

2. Расчет числа моль катионов водорода в растворе по значению рН – **2 балла**;

Расчет числа моль и выходов продуктов процесса по уравнениям реакций – **3 балла**

3. Ответ на вопрос – **4 балла**.

4. Аллотропную модификацию фосфора с молекулярной кристаллической решеткой массой 93 г сожгли в избытке кислорода. К полученному продукту при 25 °С прилили 700 мл раствора плотностью 1 г/мл, содержащего 51 г аммиака. После проведения эксперимента в осадок выпало в 145 г соли. Из оставшегося раствора отобрали порцию массой 220 г и охладили до 5 °С, при этом выкристаллизовалось 15 г соли.

Определите растворимость полученной соли (г/100 г H₂O) при 25 °С и при 5 °С.

Фосфор – очень важный элемент, который необходим для развития всех растений. При его дефиците садоводы и огородники вносят фосфорные удобрения. Приведите тривиальные названия двух фосфорных удобрений и формулы соединений фосфора, входящих в их состав.

Решение:



$$n(P_4) = \frac{m}{M} = \frac{93}{124} = 0,75 \text{ моль}$$

$$n(P_2O_5) = 1,5 \text{ моль}$$

$$m(NH_3)_{p-p} = V \cdot \rho = 700 \cdot 1 = 700 \text{ г}$$

$$n(NH_3) = \frac{m}{M} = \frac{51}{17} = 3 \text{ моль}$$

$n(P_2O_5) : n(NH_3) = 1:2$ следовательно образуется дигидрофосфат аммония



$$n(NH_4H_2PO_4) = 3 \text{ моль}$$

$$m(NH_4H_2PO_4) = n \cdot M = 3 \cdot 115 = 345 \text{ г}$$

$$m(NH_4H_2PO_4)_{в\ p-ре} = 345 - 145 = 200 \text{ г}$$

$$\text{Масса конечного раствора : } m_{p-ра} = m(NH_3)_{p-p} + m(P_2O_5) - m(NH_4H_2PO_4)_{осадок} = 700 + 213 - 145 = 768 \text{ г}$$

$$m(H_2O) = 768 - 200 = 568 \text{ г}$$

Определим растворимость при 25⁰С

200 г NH₄H₂PO₄ - 568 г H₂O
x г - 100 г H₂O

x = 35,2 г

Рассчитаем массу соли в отобранной порции

200 г NH₄H₂PO₄ - 768 г раствора
y г - 220 г раствора

y = 57,3 г – масса соли. m (H₂O) = 220 – 57,3 = 162,7 г

m(NH₄H₂PO₄)_{в р-ре} = 57,3 · 15 = 42,3 г

Определим растворимость при 5⁰С

42,3 г NH₄H₂PO₄ - 162,7 г H₂O
z г - 100 г H₂O

z = 26 г

Критерии оценивания

1. Уравнение реакции (1) – **1 балл** (Если P вместо P₄, то - 0,5 балла).
Расчет количества P₂O₅ - **1 балл**.
Расчет количества NH₃ - **0,5 балл**.
2. Уравнение реакции (2) – **2 балла**.
Расчет количества NH₄H₂PO₄ - **0,5 балла**.
Расчет массы NH₄H₂PO₄ в растворе при 25⁰С – **1 балл**.
Расчет массы воды в растворе при 25⁰С – **1 балл** (если рассчитана только масса раствора – 0,5 балла).
Определение растворимости при 25⁰С – **3 балла**.
3. Расчет массы NH₄H₂PO₄ в отобранной порции – **3 балла**.
Расчет массы NH₄H₂PO₄ в растворе при 5⁰С – **1 балл**.
Расчет массы воды в растворе при 5⁰С – **1 балл**.
Определение растворимости при 5⁰С – **3 балла**.
4. Названия 2-х удобрений – **по 0,5 балла** (в сумме 1 балл).
Правильно записанная формула удобрения – **по 0,5 балла** (в сумме 1).
5. Зимние туристические газовые баллончики для портативных горелок содержат смесь сжиженных газов – изобутана, бутана и пропана в соотношении 75:16:9 (по объему компонентов смеси в жидком состоянии). Рассчитайте, какую массу снега с температурой -5 °С можно превратить в кипящую воду (100 °С) с помощью одного стандартного 220-граммового баллончика (плотность всех сжиженных газов примите равной 0,6 г/мл). Энтальпии сгорания изобутана, бутана и пропана равны –2869, –2657 и –2147 кДж/моль соответственно, энтальпии образования жидкой и твердой воды составляют –285,8 и –291,8 кДж/моль соответственно, теплоемкости жидкой и твердой воды равны 75,6 и 37,8 Дж/(моль·К) соответственно, а КПД горелки составляет 70 %.

Решение:

1. Для перевода снега в кипящую воду необходимо:

- 1) нагреть снег от -5 до 0 °С;
- 2) расплавить снег (превратить лед в воду);
- 3) нагреть воду от 0 до 100 °С.

Изменение энтальпии при превращении 1 моль (18 г) снега в кипящую воду равно:

$$\Delta = \Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{(0 \rightarrow 100)}$$

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}) = -285,8 + 291,8 = 6,0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} = C_p \cdot \Delta T = 37,8 \text{ Дж/(моль/К)} \cdot 5 \text{ К} = 189 \text{ Дж/моль} = 0,189 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(0 \rightarrow 100)} = C_p \cdot \Delta T = 75,6 \text{ Дж/(моль/К)} \cdot 100 \text{ К} = 7,56 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta = \Delta H_{(-5 \rightarrow 0)} + \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{(0 \rightarrow 100)} = 6,0 + 0,189 + 7,560 = 13,749 \text{ кДж/моль}$$

2. Рассчитаем, сколько тепла выделится при сгорании одного баллона газа.

Так как плотности газов равны, массовые и объемные доли газов в баллоне будут равными.

Таким образом, массы газов в баллоне составляют:

$$m(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,75 = 165,0 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,16 = 35,2 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,09 = 19,8 \text{ г}$$

Количества вещества газов равны:

$$n(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 165,0/58 = 2,845 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 35,2/58 = 0,607 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = m/M = 19,8/44 = 0,450 \text{ моль}$$

Изменение энтальпии при сгорании 1 баллончика газа составляет:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сгор.}} &= n(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(\text{C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot \Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= 2,845 \cdot (-2869) + 0,607 \cdot (-2657) + 0,450 \cdot (-2147) = -10741 \text{ кДж} \end{aligned}$$

С учетом КПД горелки на нагрев воды будет затрачено теплоты:

$$\Delta H_{\text{нагр.}} = \Delta H_{\text{сгор.}} \cdot 0,70 = 10741 \cdot 0,70 = 7518,7 \text{ кДж}$$

3. Масса воды, которую можно нагреть от -5 до 100 °С равна:

$$13,749 \text{ кДж} - 18 \text{ г}$$

$$7518,7 - x$$

$$m_{\text{снега}} = 18 \cdot 7518,7 / 13,749 = 9843,4 \text{ г} \approx 9,84 \text{ кг.}$$

Ответ: 9,84 кг снега

Критерии оценивания

1. Вычисление энтальпии плавления снега - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания снега от -5 до 0 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания воды от 0 до 100 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии превращения 1 моль снега в кипящую воду - **2 балла**.
2. Вычисление количества вещества каждого из трех сжиженных газов - **по 2 балла** - всего **6 баллов**;
Расчет тепла, выделяющегося при сгорании одного баллона газа - **2 балла**;
Расчет эффективного тепла на основе КПД - **2 балла**.
3. Расчет массы снега - **2 балла**.

$$n_{\text{диэфира}} = 0,167 \text{ моль}$$

Выходы продуктов:

$$\eta_{\text{моноэфира}} = 0,083 / 0,25 = 0,332 \text{ (33,2 \%)};$$

$$\eta_{\text{диэфира}} = 0,167 / 0,25 = 0,668 \text{ (66,8 \%)}.$$

2) Так как реакция этерификации равновесная, увеличение концентрации исходных соединений, согласно принципу Ла-Шателье, приводит к увеличению выхода конечных соединений.

3) Насадка Сокслета используется для отгонки как тройной (бензол-спирт-вода), так и двойной (бензол-спирт) азеотропной смеси. Удаление одного из продуктов реакции (воды) смещает равновесие в сторону образования продуктов.

Так как используется водный раствор серной кислоты, в результате реакции образуется вода, используется насадка Сокслета, то использование абсолютного этилового спирта в данном случае не оправдано.

Критерии оценивания

1. Структурные формулы терефталевой кислоты 2 балла, моноэфира и диэфира – по 1 баллу – всего за структурные формулы 4 балла;

Вычисление массы воды, выделившейся в процессе взаимодействия – 2 балла;

Расчет количества вещества моно и диэфира – 8 баллов.

2. Ответ на вопрос про избыток спирта - 2 балла.

3. За объяснение назначения насадки Сокслета - 2 балла;

За ответ на вопрос об использовании абсолютного спирта -2 балла.

2. Закон кратных отношений: если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как небольшие целые числа.

Даны три углеводорода А, Б и В. Соотношения С:Н в молекулах равны 4, 6 и 12 соответственно. Известно, что углеводород Б можно получить из В, а соединение А – из Б. Вещество А медленно реагирует с бромом, не вызывает обесцвечивания раствора KMnO_4 . Соединения В и С обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Под действием искрового электрического разряда углеводород А разлагается, при этом объем газа увеличивается втрое. Соединение Б используется в промышленности для производства этилового спирта. На базе углеводорода В при действии солей никеля получают вещество Г; при пропускании В над нагретым активированным углем – вещество Д (соотношение масс Г:Д = 4:3).

1) Определите, о каких углеводородах идет речь. Напишите их структурные формулы.

2) Приведите уравнения описанных процессов.

3) Справедлив ли закон кратных отношений в органической химии?

Решение:

1) Найдем простейшие формулы углеводородов А, Б и В.

$$\text{А: } \text{C}_x\text{H}_y; \quad x:y = \frac{4}{12} : \frac{1}{1} = \frac{1}{3} : 1 = 1:3; \quad \text{CH}_3$$

$$\text{Б: } \text{C}_x\text{H}_y; \quad x:y = \frac{6}{12} : \frac{1}{1} = 0,5:1 = 1:2; \quad \text{CH}_2$$

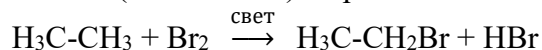
$$B: C_xH_y; \quad x:y = \frac{12}{12} : \frac{1}{1} = 1:1; \quad CH$$

Найденные простейшие формулы не соответствуют каким либо веществам; известные соединения получаются при удвоении индексов. Получаем:

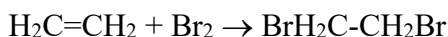


2) Уравнения реакций

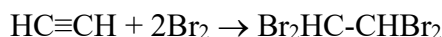
Реакция 1. Взаимодействие этана (вещество А) с бромом под действием света:



Реакция 2. Взаимодействие этилена (вещество Б) с бромной водой:



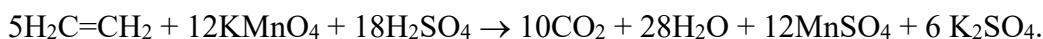
Реакция 3. Взаимодействие ацетилена (вещество В) с бромной водой:



Реакция 4. При взаимодействии этилена (вещество Б) с нейтральным раствором перманганата калия образуется этиленгликоль:



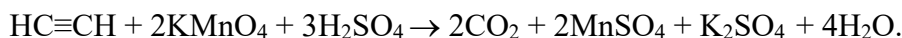
Или, в жестких условиях в кислой среде:



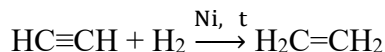
Реакция 5. При взаимодействии ацетилена (вещество В) с нейтральным раствором перманганата калия образуется оксалат калия:



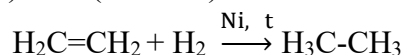
Или, в жестких условиях в кислой среде:



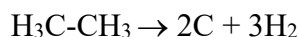
Реакция 6. Получение Б (этилена) из В (ацетилена) - каталитическое гидрирование:



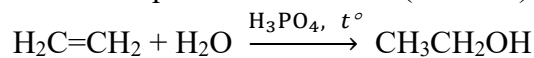
Реакция 7. Получение А (этана) из Б (этилена) - каталитическое гидрирование:



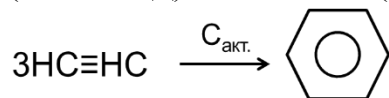
Реакция 8. Высокотемпературное разложение вещества А (этана):



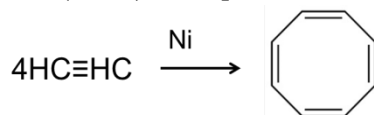
Реакция 9. Получение этилового спирта из вещества Б (этилена):



Реакция 10. Получение бензола (вещества Д) из ацетилена (вещества В):



Реакция 11. Получение из ацетилена (вещества В) вещества Г - циклооктатетраена:
[$M(C_8H_8) : M(C_6H_6) = 4M(C_2H_2) : 3M(C_2H_2) = 4:3$]



3) В формулировке «...то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как **небольшие** целые числа» в органической химии закон конечно не применим. Возьмем, например, соединения $C_{30}H_{62}$ и $C_{30}H_{60}$, числа 62 и 60 никак нельзя назвать небольшими.

Критерии оценивания

1. За определение молекулярной и структурной формулы каждого из трех веществ - **2 балла**, всего **6 баллов**.
 2. За уравнения реакций 1,2,3,6,7, 8 - **по 0,5 балла**, всего **3 балла**;
за уравнение 9 и 10 **по 1 баллу** - всего **2 балла**;
за написание любого из вариантов реакции 4 и любого из вариантов реакции 5 **по 2 балла** - всего **4 балла**;
за уравнение 11 (с написанием структурной формулы продукта) - **3 балла**.
 3. Ответ на вопрос - **2 балла**.
3. Углеводород состава C– 93,5 %, H–6,5 % имеет относительную плотность по метану 9,625. Углеводород не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с бромом при освещении. 7,7 г этого углеводорода прореагировали с бромом в присутствии металлического железа. Газообразные продукты полностью поглотились 10 л 0,05 М раствора KOH (изменением объема пренебречь), при этом pH полученного раствора составил 12,62.
- 1) Напишите уравнения протекающих реакций (используйте структурные формулы органических веществ).
 - 2) Определите выходы бромсодержащих продуктов.
 - 3) Какова роль металлического железа, чем его можно заменить в данной реакции?

Решение:

1) Молярная масса углеводорода: $M = 9,625 \cdot 16 = 154$ г/моль.

Количество вещества углерода и водорода в одном моле:

$$n_C = \frac{0,935 \cdot 154}{12} = 12$$
$$n_H = \frac{0,065 \cdot 154}{1} = 10$$

Формула $C_{12}H_{10}$, это дифенил. Количество вещества: $n(C_{12}H_{10}) = 7,7/154 = 0,05$ моль.

При электрофильном замещении в аренах возможно образование как продуктов моно- так и полизамещения. В данном случае образуется смесь моно- и дибромзамещенных производных, соотношение между ними можно найти по количеству выделившегося HBr.

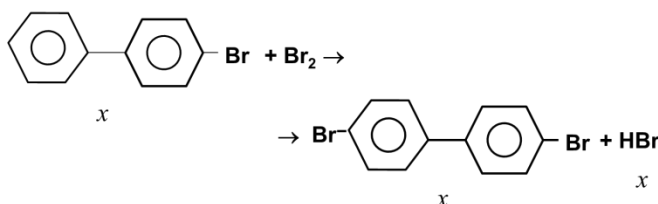
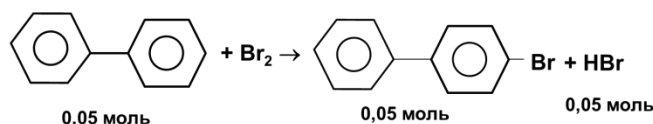
2) Исходное количество вещества щелочи в растворе $(n_{NaOH})_{исх.} = 0,05 \cdot 10 = 0,5$ моль.

pOH в конечном растворе: $pOH = 14 - pH = 14 - 12,62 = 1,38$.

Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 10^{-1,38} = 0,0417$; количество вещества щелочи после поглощения бромоводорода: $(n_{NaOH})_{конечн.} = 0,0417 \cdot 10 = 0,417$ моль.

Выделилось HBr: $n_{HBr} = 0,5 - 0,417 = 0,083$ моль.

Протекали две последовательные реакции. В первой реакции образовалось 0,05 моль монозамещенного бромпроизводного дифенила, во второй - x моль из образовавшегося монопроизводного прореагировало и образовалось x моль дизамещенного и x моль HBr.



Найдем x по количеству образовавшегося HBr в первой и второй реакции:

$$0,05 + x = 0,083; \quad x = 0,083 - 0,05 = 0,033 \text{ моль}$$

В процессе бромирования углеводорода получено: $(0,05 - 0,033) = 0,017$ моль монобромзамещенного и $0,033$ моль дибромзамещенного производных.

Выходы монобромзамещенного и дибромзамещенного дифенила:

$$\eta_1 = 0,017/0,05 = 0,34, \text{ или } 34 \%$$

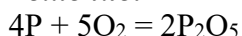
$$\eta_2 = 0,033/0,05 = 0,66, \text{ или } 66 \%$$

3) Железо взаимодействует с бромом *in situ* образуя безводный бромид железа(III), который является катализатором в данной реакции. Это очень хороший синтетический прием, так как все кислоты Льюиса типа галогенидов металлов очень гигроскопичны. Можно заменить другими кислотами Льюиса, например хлоридом алюминия.

Критерии оценивания

1. Определение молекулярной формулы исходного вещества – **2 балла**;
Определение структурной формулы - **4 балла**;
Определение структурных формул продуктов бромирования и написание уравнений реакций – **по 2 балла** за уравнение; всего **4 балла**.
2. Вычисление количества вещества HBr , образовавшегося в процессе бромирования – **4 балла**;
Расчет количества вещества и выходов продуктов – **4 балла**.
3. Ответ на вопрос 3 – **2 балла**.
4. Аллотропную модификацию фосфора с атомной кристаллической решеткой массой 155 г сожгли в избытке кислорода. К полученному продукту при 20°C прилили 800 мл раствора плотностью 1 г/мл , содержащего 170 г аммиака. После проведения эксперимента в осадок выпало 320 г соли. Из оставшегося раствора отобрали порцию массой 320 г и охладили до 0°C , при этом выкристаллизовалось 21 г соли.
Определите растворимость полученной соли ($\text{г/100 г H}_2\text{O}$) при 20°C и при 0°C .
Фосфор – один из главных элементов питания растений. И чтобы выполнить его недостаток, нужны фосфорные удобрения. Приведите тривиальные названия двух фосфорных удобрений и формулы соединений фосфора, входящих в их состав.

Решение:



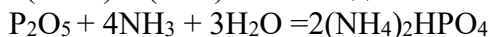
$$n(\text{P}) = \frac{m}{M} = \frac{155}{31} = 5 \text{ моль}$$

$$n(\text{P}_2\text{O}_5) = 2,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_3)_{\text{р-р}} = V \cdot \rho = 800 \cdot 1 = 800 \text{ г}$$

$$n(\text{NH}_3) = \frac{m}{M} = \frac{170}{17} = 10 \text{ моль}$$

$n(\text{P}_2\text{O}_5) : n(\text{NH}_3) = 1:4$ следовательно образуется гидрофосфат аммония



$$n((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 5 \text{ моль}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = n \cdot M = 5 \cdot 132 = 660 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{в р-ре}} = 660 - 320 = 340 \text{ г}$$

$$\text{Масса конечного раствора} : m_{\text{р-ра}} = m(\text{NH}_3)_{\text{р-р}} + m(\text{P}_2\text{O}_5) - m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{осадок}} = 800 + 355 - 320 = 835 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 835 - 340 = 495 \text{ г}$$

Определим растворимость при 20°C

$$340 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 495 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$x \text{ г} \quad - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$x = 68,7 \text{ г}$$

Рассчитаем массу соли в отобранной порции

$$340 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 835 \text{ г раствора}$$

$$y \text{ г} - 320 \text{ г раствора}$$

$$y = 130,3 \text{ г} - \text{масса соли. } m(\text{H}_2\text{O}) = 320 - 130,3 = 189,7 \text{ г}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)_{\text{в р-ре}} = 130,3 \cdot 21 = 109,3 \text{ г}$$

Определим растворимость при 0°C

$$109,3 \text{ г } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 189,7 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$z \text{ г} - 100 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

$$z = 57,6 \text{ г}$$

Критерии оценивания

1. Уравнение реакции (1) – **0,5 балла**.

Расчет количества P_2O_5 – **1 балл**.

Расчет количества NH_3 – **0,5 балла**.

2. Уравнение реакции (2) – **2 балла**.

Расчет количества $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – **1 балл**.

Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в растворе при 20°C – **1 балл**.

Расчет массы воды в растворе при 20°C – **1 балл** (если рассчитана только масса раствора – 0,5 балла).

Определение растворимости при 20°C – **3 балла**.

3. Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в отобранной порции – **3 балла**.

Расчет массы $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в растворе при 0°C – **1 балл**.

Расчет массы воды в растворе при 0°C – **1 балл**.

Определение растворимости при 0°C – **3 балла**.

4. Названия 2-х удобрений – **по 0,5 балла** (всего 1 балл).

Правильно записанная формула удобрения – **по 0,5 балла** (всего 1 балл)

5. Зимние туристические газовые баллончики для портативных горелок содержат смесь сжиженных газов – изобутана, бутана и пропана в соотношении 75:16:9 (по объему компонентов смеси в жидком состоянии). Рассчитайте, сколько стандартных 220-граммовых баллончиков газа (плотность всех сжиженных газов примите равной 0,6 г/мл) необходимо, чтобы превратить ведро снега (9 кг) с температурой -10°C в кипящую воду (100°C). Энтальпии сгорания изобутана, бутана и пропана равны -2869 , -2657 , и -2147 кДж/моль соответственно, энтальпии образования жидкой и твердой воды составляют $-285,8$ и $-291,8$ кДж/моль соответственно, теплоемкости жидкой и твердой воды равны 75,6 и 37,8 Дж/(моль·К) соответственно, а КПД горелки составляет 50 %.

Решение:

1. Для перевода снега в кипящую воду необходимо:

1) нагреть снег от -10 до 0°C ;

2) расплавить снег (превратить лед в воду)

3) нагреть воду от 0 до 100°C .

Количество вещества воды: $n(\text{H}_2\text{O}) = 9000/18 = 500$ моль.

Изменение энтальпии при плавлении и нагревании 1 моль (18 г) снега:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{\text{тв}}) = -285,8 + 291,8 = 6,00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(-10 \rightarrow 0)} = C_p \cdot \Delta T = 37,8 \text{ Дж/(моль·К)} \cdot 10\text{К} = 378 \text{ Дж/моль} = 0,378 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{(0 \rightarrow 100)} = C_p \cdot \Delta T = 75,6 \text{ Дж/(моль/К)} \cdot 100 \text{ К} = 7,56 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энтальпии при превращении 500 моль (9 кг) воды:

$$\Delta = 500 \cdot 6,00 + 500 \cdot 0,378 + 500 \cdot 7,56 = 3000 + 189 + 3780 = 6969 \text{ кДж}$$

2. Рассчитаем, сколько тепла выделится при сгорании одного баллона газа.

Так как плотности газов равны, массовые и объемные доли газов в баллоне будут равными.

Таким образом, массы газов в баллоне составляют:

$$m(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,75 = 165,0 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,16 = 35,2 \text{ г}$$

$$m(\text{C}_3\text{H}_8) = m(\text{смеси}) \cdot w = 220 \cdot 0,09 = 19,8 \text{ г}$$

Количества вещества газов равны:

$$n(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 165,0/58 = 2,845 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = m/M = 35,2/58 = 0,607 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}_3\text{H}_8) = m/M = 19,8/44 = 0,450 \text{ моль}$$

Изменение энтальпии при сгорании 1 баллончика газа составляет:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{сгор.}} &= n(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(i\text{-C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_4\text{H}_{10}) \cdot \Delta_c H(\text{C}_4\text{H}_{10}) + n(\text{C}_3\text{H}_8) \cdot \Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = \\ &= 2,845 \cdot (-2869) + 0,607 \cdot (-2657) + 0,450 \cdot (-2147) = -10741 \text{ кДж} \end{aligned}$$

С учетом КПД горелки при сгорании 1 баллончика на нагрев воды будет затрачено теплоты:

$$\Delta H_{\text{нагр.}} = \Delta H_{\text{сгор.}} \cdot 0,50 = 10741 \cdot 0,50 = 5370,5 \text{ кДж}$$

3. Вычислим необходимое число баллончиков.

$$1 \text{ баллон} - 5370,5 \text{ кДж}$$

$$x - 6969 \text{ кДж}$$

$$x = 1,3. \quad \text{Необходимо 2 баллончика газа.}$$

Ответ: 2 баллончика.

Критерии оценивания

1. Вычисление количества вещества снега - **2 балла**;
Вычисление энтальпии плавления 9 кг снега - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания 9 кг снега от -10 до 0 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии нагревания 9 кг воды от 0 до 100 °С - **2 балла**;
Вычисление энтальпии превращения 9 кг снега в кипящую воду - **1 балл**.
2. Вычисление количества вещества каждого из трех сжиженных газов - **по 2 балла** - всего **6 баллов**;
Расчет тепла, выделяющегося при сгорании одного баллона газа - **2 балла**;
Расчет эффективного тепла на основе КПД - **2 балла**.
3. Определение необходимого числа баллончиков - **1 балл**.