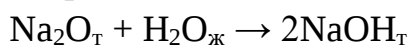


1 ВАРИАНТ – 11 КЛАСС

ЗАДАНИЕ 1.

Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG^0_{298}) для процесса



по значениям стандартных энергий Гиббса образования веществ (справочные данные $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{NaOH}_\text{т}) = -381,1$ кДж/моль, $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) = -378$ кДж/моль, $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = -237$ кДж/моль). Возможно ли самопроизвольное протекание реакции при стандартных условиях?

РЕШЕНИЕ

При стандартных условиях и $T = 298\text{K}$ ΔG^0_{298} можно рассчитать, как разность суммарной энергии Гиббса образования продуктов реакции и суммарной энергии Гиббса образования исходных веществ.

Необходимые справочные данные:

$\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{NaOH}_\text{т}) = -381,1$ кДж/моль, $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) = -378$ кДж/моль, $\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = -237$ кДж/моль.

$\Delta G^0_{298} = 2 \cdot \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{NaOH}_\text{т}) - (\Delta G^0_{\text{обр}}(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) + \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_\text{т})) = 2 \cdot (-381,1) - (-378 + (-237)) = -147,2$ кДж.

Значение ΔG^0_{298} отрицательно, поэтому самопроизвольное протекание реакции возможно.

Ответ: $\Delta G^0_{298} = -147,2$ кДж; протекание реакции возможно.

Система оценивания:

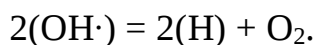
Итого: 10 баллов.

ЗАДАНИЕ 2.

Важнейшие источники восполнения запаса кислорода в атмосфере – это углекислый газ и вода. Часть кислорода образуется в стратосфере в результате диссоциации газообразной воды под действием солнечного излучения, когда сначала из воды получают атомный водород и гидроксильные радикалы ($\text{OH}\cdot$), а затем при взаимодействии двух гидроксильных радикалов образуются атомный водород и молекулярный кислород. Во сколько раз увеличится скорость второй реакции, если концентрация гидроксильных радикалов возрастет в 3 раза?

РЕШЕНИЕ:

Запишем уравнение реакции:



Скорость реакции определяется как произведение константы скорости и концентраций реагентов в квадрате (соответственно стехиометрическому коэффициенту при $\text{OH}\cdot$).

Отношение скоростей реакции в первом и втором случае:

$$v_2/v_1 = k \cdot c_2^2(\text{ОН})/k \cdot c_1^2(\text{ОН}) = 32 \cdot c_2^2(\text{ОН}) / c_1^2(\text{ОН}) = 9 / 1.$$

Ответ: при увеличении концентрации реагента в 3 раза скорость реакции возросла в 9 раз.

Система оценивания:

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 3.

При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

РЕШЕНИЕ:

1. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:



$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3).$$

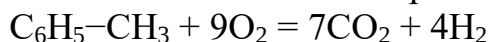
2. При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2 :



3. $n(\text{CO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COOH}) = 0,07 \text{ моль}$.

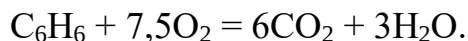
4. При сгорании смеси углеводородов $n(\text{CO}_2) = 0,07 \cdot 19 = 1,33 \text{ моль}$.

5. Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



6. образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49 \text{ моль CO}_2$.

7. Остальные $1,33 \text{ моль} - 0,49 \text{ моль} = 0,84 \text{ моль CO}_2$ образуются при сгорании бензола:



8. $n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84 \text{ моль}/6 = 0,14 \text{ моль}$.

Массы веществ в смеси равны:

$$9. \quad m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \text{ г} \cdot 78 \text{ г} = 10,92 \text{ г},$$

$$10. \quad m(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3) = 0,07 \text{ моль} \cdot 92 \text{ г/моль} = 6,48 \text{ г}.$$

Ответ: 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

Система оценивания:

За каждое правильное действие (1-10) по 1,5 балла.

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 4

При нагревании этановой кислоты до температуры кипения ($t_{\text{кип}} = 117,8^\circ\text{C}$) она переходит в газообразное состояние, причем газовая фаза

представляет собой смесь ее мономера и димера. В предварительно вакуумированный сосуд объемом 260 см^3 поместили навеску этановой кислоты массой $0,512 \text{ г}$. Сосуд нагрели до 140°C и выдержали при этой температуре до наступления равновесия. После этого в сосуде установилось давление 106 кПа .

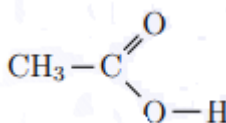
а) Приведите структурную формулу этановой кислоты и ее тривиальное название

б) Приведите структурную формулу димера этановой кислоты и кратко поясните, за счёт чего он образуется.

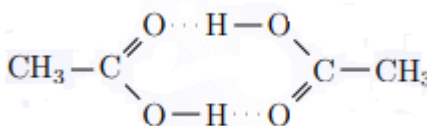
в) Рассчитайте равновесную объёмную долю димера в сосуде при 140°C .

РЕШЕНИЕ:

а) Этановая кислота более известна как уксусная. Ее структурная формула:



б) Структурная формула димера уксусной кислоты:



Димер образуется благодаря двум водородным связям.

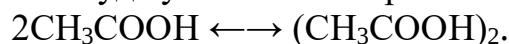
в) В сосуде в равновесной газовой фазе находится $pV/RT = 106 \cdot 260 / 8,314 \cdot (273 + 140) = 8,026 \text{ ммоль}$ частиц (суммарно мономера и димера).

$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,05 \text{ г/моль}$.

В начале эксперимента в сосуд поместили

$0,512 / 60,05 = 8,53 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 8,53 \text{ ммоль}$ уксусной кислоты.

В сосуде установилось равновесие:



Пусть x ммоль кислоты превратилось в димер. Тогда образуется $x/2$ моль димера и в состоянии равновесия в сосуде будет содержаться $(8,53 - x + x/2)$ ммоль частиц.

Будет справедливым уравнение: $(8,53 - x + x/2) = 8,026$.

Решая его, получим $x = 1,01 \text{ ммоль}$.

Следовательно, в равновесной смеси содержится $1,01 : 2 = 0,505 \text{ ммоль}$ димера.

Мольная доля димера в смеси равна $0,505 / 8,026 = 0,0628$, или $6,28 \%$. Объёмная доля совпадает с мольной.

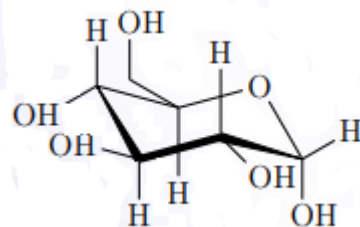
Система оценивания:

1. Выполнение пункта а – **10 баллов**
2. Выполнение пункта б и в – **5 баллов**

Итого: 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 5

Молекула глюкозы относится к гексозам и может существовать в двух формах: циклической и с открытой цепью. Циклическая форма *D*-глюкозы существует в виде двух аномеров: α -*D*-глюкозы и β -*D*-глюкозы. Ниже приведена формула Хуорса одного из аномеров *D*-глюкозы:



Если пропустить небольшое количество газообразного хлороводорода (катализатор) через раствор *D*-глюкозы в метаноле, то протекает реакция образования двух аномерных простых эфиров с участием гидроксильной группы у первого атома углерода. В общем случае получающиеся продукты называют гликозидами, в частном случае для глюкозы – глюкозидами.

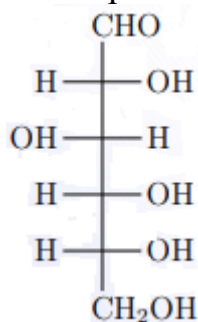
В 1936 году предложен способ использования окислительного расщепления с применением периодата натрия для установления размера цикла в циклической форме молекулы гликозида. На первой стадии гликозид подвергают окислительному расщеплению водным раствором периодата натрия. На второй стадии проводят дополнительное окисление одного из продуктов первой стадии с помощью бромной воды и последующей обработки продукта карбонатом стронция. При этом образуется соль стронция **X**.

1. Приведите структурную формулу *D*-глюкозы с открытой цепью.
2. Формула какого из аномеров *D*-глюкозы приведена в условии задачи? Кратко поясните свой ответ и укажите, чем должна отличаться формула второго аномера.
3. Какое число периодат-ионов необходимо для полного окислительного расщепления одной молекулы метил-*D*-глюкозида? Приведите структурные формулы продуктов, которые образуются при этом.

4. Приведите структурные формулы веществ, которые образуются при длительном кипячении полученной соли **X** с избытком соляной кислот

РЕШЕНИЕ:

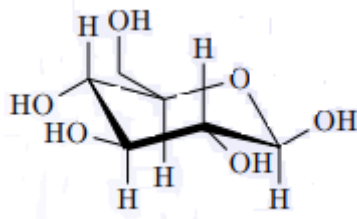
1. Проекционная формула Фишера *D*-глюкозы:



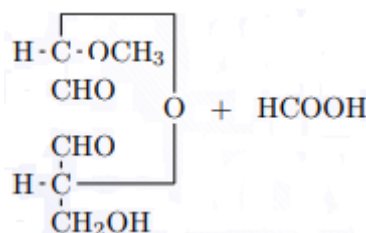
2. В условии приведена формула α -D-глюкозы.

У β -D-глюкозы обратное расположение атома водорода и группы OH у атома C1

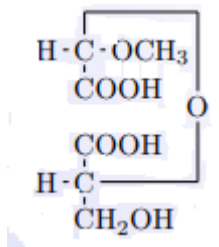
Формула β -D-глюкозы:



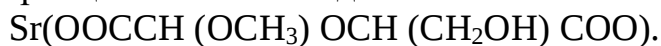
3. С одной молекулой метил-D-глюкозида прореагирует два иона IO_4^- . Окислительному расщеплению подвергаются только связи $\text{C}_2 - \text{C}_3$ и $\text{C}_3 - \text{C}_4$. При этом образуется муравьиная кислота и диальдегид:



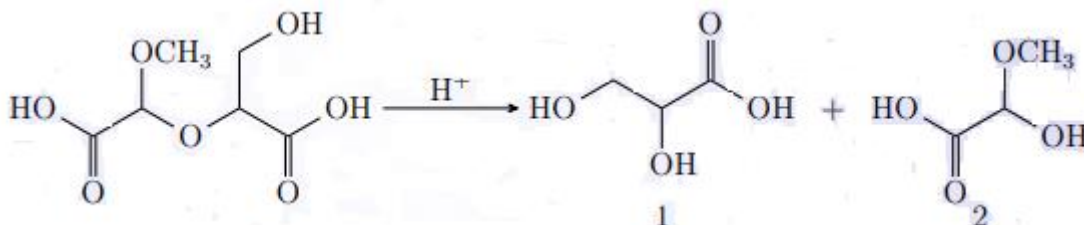
При последующем окислении бромной водой этого диальдегида образуется соответствующая дикарбоновая кислота, структурная формула которой представлена ниже:



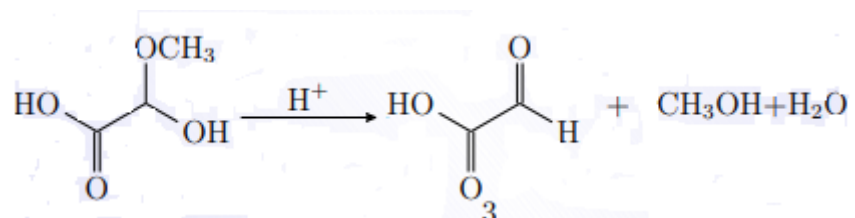
С карбонатом стронция эта кислота дает соль X:



4. При кислотном гидролизе дикарбоновой кислоты образуется глицериновая кислота (1) и (2):



При дальнейшем гидролизе последнего образуется глиоксиловая кислота (3) и метанол:



Система оценивания:

1. За каждое правильно выполненный пункт задания по 10 баллов.

Итого: 40 баллов.

2 ВАРИАНТ – 11 КЛАСС

ЗАДАНИЕ 1.

Рассчитайте величину ΔS_{298}^0 для процесса



используя значения стандартных энтропий веществ (справочные данные $S^0(\text{NaOH}_\text{т}) = 64,16 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S^0(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, $S^0(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = 70 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$).

РЕШЕНИЕ

Используя справочные данные:

$$S^0(\text{NaOH}_\text{т}) = 64,16 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$S^0(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) = 75,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}),$$

$$S^0(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = 70 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \text{ рассчитываем } \Delta S_{298}^0:$$

$$\Delta S_{298}^0 = 2 \cdot S^0(\text{NaOH}_\text{т}) - (S^0(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) + S^0(\text{H}_2\text{O}_\text{ж})) = 2 \cdot 64,16 - (75,5 + 70) = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}.$$

$$\text{Ответ: } \Delta S_{298}^0 = -17,18 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Система оценивания:

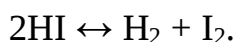
Итого: 10 баллов.

ЗАДАНИЕ 2.

При некоторой температуре константа диссоциации йодоводорода на простые вещества равна $6,25 \cdot 10^{-2}$. Какой процент HI диссоциирует при этой температуре?

РЕШЕНИЕ:

Уравнение реакции диссоциации HI имеет вид:



Обозначим начальную концентрацию HI через C моль/л. Если к моменту наступления равновесия из каждой C молей йодоводорода диссоциировано x молей, то при этом, согласно уравнению реакции, образовалось $0,5x$ моль H_2 и $0,5x$ моль I_2 .

Таким образом, равновесные концентрации составляют: $[\text{HI}] = (C - x)$ моль/л; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0,5x$ моль/л.

Подставим эти значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия реакции:

$$K = \frac{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$
$$6,25 \cdot 10^{-2} = 0,5x \cdot 0,5x / (C - x)^2$$

Извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень, получим

$$0,25 = 0,5x / (C - x), \text{ откуда } x = 0,333.$$

Таким образом, к моменту наступления равновесия продиссоциировало 33,3 % исходного количества йодоводорода.

Ответ: 33,3 %.

Система оценивания:

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 3.

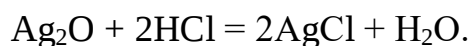
К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор, содержащий 5,80 г оксида серебра, и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

РЕШЕНИЕ:

1. С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только неизвестный альдегид:



2. Непрореагировавший Ag_2O перевели в AgCl действием избытка соляной кислоты:



3. $n(\text{AgCl}) = 2,87 \text{ г} / 143,5 \text{ г/моль} = 0,02 \text{ моль}.$
 4. Тогда $n(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,02 \text{ моль} / 2 = 0,01 \text{ моль}.$
 5. Всего $n(\text{Ag}_2\text{O}) = 5,8 \text{ моль} / 232 \text{ г/моль} = 0,025 \text{ моль}.$
 6. В реакцию с альдегидом вступило $0,025 - 0,01 = 0,015 \text{ моль } \text{Ag}_2\text{O}.$
 $n(\text{RCH}=\text{O}) = n(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,015 \text{ моль}.$
 7. Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида по условию: $n(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0,015 \text{ моль} / 3 = 0,005 \text{ моль}.$
 8. $m(\text{пропанола-1}) = 0,005 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 0,3 \text{ г},$
 $m(\text{RCH}=\text{O}) = 1,17 \text{ г} - 0,3 \text{ г} = 0,87 \text{ г}.$
 9. Находим молярную массу альдегида:
 $M(\text{RCH}=\text{O}) = 0,87 \text{ моль} / 0,015 \text{ моль} = 58 \text{ г/моль},$ что соответствует
 10. пропионовому альдегиду $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}.$
- Ответ: пропионовый альдегид, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}.$

Система оценивания:

За каждое правильное действие (1-10) по 1,5 балла.

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 4

Газообразное при н. у. вещество X содержит 24,97 % углерода по массе и обесцвечивает бромную воду. Для анализа X его навеску массой 1,244 г полностью сожгли в избытке кислорода, а продукты сгорания последовательно пропустили через колонки с оксидом фосфора (V) и

гидроксидом калия. После окончания эксперимента масса первой колонки увеличилась на 0,9318 г, а второй – на 2,795 г.

а) Установите молекулярную формулу вещества X.

б) Приведите структурную формулу и название X. К какому классу соединений принадлежит X?

в) Вещество X и его ближайший гомолог используются в больших масштабах. Благодаря какому свойству и для чего используется X?

РЕШЕНИЕ:

а) В колонке с оксидом фосфора (V) поглотилась вода.

Увеличение массы колонки равно массе поглощенной воды.

$M(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ г/моль}$.

При сгорании выделилось $0,9318/18,02 = 0,05171$ моль воды.

Следовательно, в состав вещества входило $2 \cdot 0,05171 = 0,10342$ моль атомов водорода.

В сожженной навеске содержалось $(1,244 \cdot (24,97/100)) \text{ г}$,

или $0,31063/12,01 = 25,864$ ммоль углерода.

Допустим, что в колонке с КОН поглотился только углекислый газ, и увеличение массы колонки равно массе поглощенного CO_2 .

$M(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ г/моль}$.

При сгорании выделилось $2,795/44,01 = 63,51$ ммоль CO_2 . Это больше, чем количество углерода (25,864 ммоль) в сожженной навеске. Следовательно, кроме CO_2 образовалось что-то еще, что поглотилось КОН (а значит, имело кислую природу).

В состав вещества точно входили углерод и водород, могли входить кислород и еще какой-то элемент, дающий кислотный оксид при сгорании, причем эквивалент этого вещества больше, чем у углерода.

Попробуем установить формулу вещества исходя из его молярной массы.

Предположим, что в состав вещества входит 1 атом углерода. Тогда его относительная молекулярная масса равна $12,01/0,2497 = 48,10$, а на остальные атомы, кроме углерода, приходится $(48,10 - 12,01) = 36,09 \text{ г/моль}$.

Соотношение атомов углерода и водорода по результатам сгорания равно:

$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 25,864 : 103,42 = 1 : 4$.

Тогда на неизвестные атомы (кроме углерода и водорода) приходится $(36,09 - 4 \cdot 1,008) = 32,06 \text{ г/моль}$.

Если допустить, что в составе вещества имеется кислород, то его формула должна быть CH_4O_2 . Но такой состав не удовлетворяет проведенным выше расчетам, поскольку в этом случае возникает нестыковка с привесом массы колонки с гидроксидом калия.

В то же время, указанной разности удовлетворяет состав CH_4S , при сгорании которого, кроме CO_2 , будет образовываться SO_2 , который поглощается в колонке с КОН.



Проверка массы продуктов подтверждает эту гипотезу.

б) Веществом такого состава является метилмеркаптан CH_3SH . Это вещество принадлежит к классу тиоспиртов – серных аналогов обычных спиртов (атом кислорода в них заменен на атом серы).

в) Метилмеркаптан обладает очень сильным неприятным запахом. Благодаря этому свойству он и находит свое широкое применение. В очень небольших количествах его добавляют к природному газу для обнаружения утечек в быту. При наличии утечки люди чувствуют очень сильный «запах газа». На самом деле это пахнет метилмеркаптан, поскольку сам природный газ (преимущественно, метан) запаха не имеет.

Система оценивания:

1. Выполнение пункта а – **10 баллов**
2. Выполнение пункта б и в – **5 баллов**

Итого: 20 баллов.

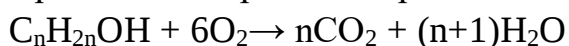
ЗАДАНИЕ 5

Химическое количество кислорода, необходимого для полного сжигания навески предельного одноатомного спирта **А**, молекула которого имеет неразветвленное строение, в шесть раз превышает его химическое количество в навеске. Навеску **А** обработали избытком водного щелочного раствора перманганата калия и при последующем подкислении смеси получили вещество **Б**. Навеску **Б** массой 1,24 г растворили в 50,0 г раствора гидроксида бария с массовой долей 15,6 %. Полученный раствор выпарили, а полученный твердый остаток прокалили при 600°C .

1. Установите молекулярную формулу спирта **А**.
2. Приведите структурные формулы и названия всех изомеров **А**.
3. Какой из изомеров **А** при н. у. представляет собой твердое кристаллическое вещество?
4. Рассчитайте массовую долю гидроксида бария в растворе, который образовался после растворения навески **Б**.
5. Приведите уравнение химических реакций, которые протекают при прокаливании белого твердого остатка.

РЕШЕНИЕ:

1. Уравнение сгорания спирта:

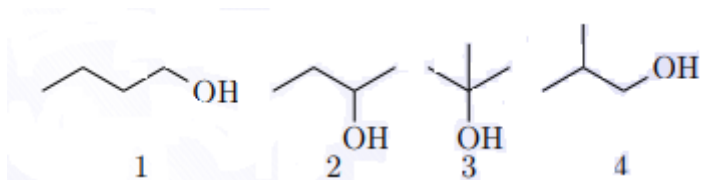


Баланс по кислороду в правой и левой частях уравнения дает:

$$1 + 12 = 2n + (n + 1)$$

Решая это уравнение, получим $n = 4$. Формула спирта $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

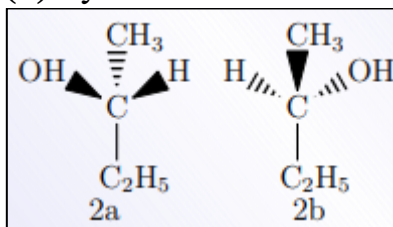
2. Изомеры:



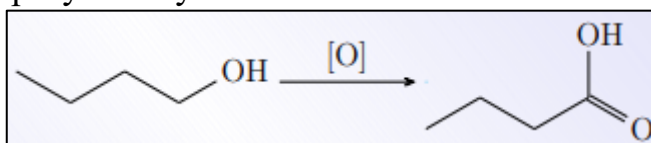
1 – бутанол-1; 2 – бутанол-2; 3 – 2-метилпропанол-2; 4 – 2-метилпропанол-1.

Изомер (2) существует в виде пары энантиомеров:

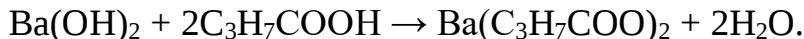
2a – (*R*)-бутанол-2 2b – (*S*)-бутанол-2



3. При н. у. изомеры бутанола (1), (2) и (4) представляют собой жидкости. Изомер (3) представляет собой твердое вещество ($t_{\text{пл.}} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). 4. При окислении щелочным раствором перманганата и последующем подкислении образуется бутановая кислота:



4. В растворе $\text{Ba}(\text{OH})_2$ протекает реакция:



$M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171\text{ г/моль}$. $M(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 88\text{ г/моль}$.

В исходном растворе содержалось $(50 \cdot 0,156) / 171 = 0,0456$ моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

К раствору добавили $1,24 / 88 = 0,0141$ моль бутановой кислоты.

С этим количеством прореагирует $0,0141 / 2 = 0,00705$ моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

После реакции в растворе осталось $(0,0456 - 0,00705) = 0,03855$ (моль), или $0,03855 \cdot 171 = 6,59$ (г) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Массовая доля $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в конечном растворе $6,59 / (50 + 1,24) = 0,129 = 12,9\%$.

Поскольку в растворе есть избыток $\text{Ba}(\text{OH})_2$, то при прокаливании смеси будут протекать реакции:



Система оценивания:

За каждый правильно выполненный пункт задания по 8 баллов.

Итого: 40 баллов.

3 ВАРИАНТ – 11 КЛАСС

ЗАДАНИЕ 1.

Рассчитайте ΔH_{298}^0 химической реакции



по значениям стандартных теплот образования веществ. ($\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) = -416$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{H}_2\text{O}_\text{ж}) = -286$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{NaOH}_\text{т}) = -427,8$ кДж/моль)

РЕШЕНИЕ

По табличным данным стандартные энтальпии образования $\text{Na}_2\text{O}_\text{т}$, $\text{H}_2\text{O}_\text{ж}$ и $\text{NaOH}_\text{т}$ при 298К равны соответственно: -416 , -286 и $-427,8$ кДж/моль.

Из следствия из закона Гесса рассчитываем ΔH_{298}^0 химической реакции:
$$\Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{NaOH}_\text{т}) - (\Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{Na}_2\text{O}_\text{т}) + \Delta H_{\text{обр.}}^0(\text{H}_2\text{O}_\text{ж})) = 2 \cdot (-427,8) - (-416 + (-286)) = -153,6 \text{ кДж.}$$

Ответ: $\Delta H_{298}^0 = -153,6$ кДж.

Система оценивания:

За каждое правильное действие (1-10) по 1,5 балла

Итого: 10 баллов.

ЗАДАНИЕ 2.

Для реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ начальные концентрации веществ NO и O_2 соответственно равны 1,5 и 3,0 моль/дм³. Во сколько раз скорость реакции при $c(\text{NO}) = 1,0$ моль/дм³ меньше начальной скорости, если порядки реакции по обоим веществам равны единице?

РЕШЕНИЕ:

Начальная скорость реакции равна:

$$v = k[\text{NO}]_{\text{исх}} [\text{O}_2]_{\text{исх.}}$$

Подставив значения начальных концентраций, получим:

$$v_0 = k \cdot 1,5 \cdot 3 = 4,5k.$$

Если в реакцию к моменту времени t вступило 0,5 моль/дм³ NO , то $[\text{O}_2]_{\text{прор.}} = 0,5[\text{NO}]_{\text{прор.}} = 0,25$ моль/дм³.

Значит, $[\text{O}_2]$ к моменту времени t станет равна $3 - 0,25$ моль/дм³ = 2,75. Скорость реакции к моменту времени t равна: $v = k \cdot 1,0 \cdot 2,75 = 2,75k$.

Находим отношение скоростей:

$$v_0/v = 4,75k/2,75k = 1,64.$$

Ответ: $v_0/v = 1,64$.

Система оценивания:

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 3.

Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина пропустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

РЕШЕНИЕ:

1. При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях:
2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$.
3. $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 2,59 \text{ г} / 129,5 \text{ г/моль} = 0,02 \text{ моль}$,
4. следовательно, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \text{ моль}$,
5. $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}) = 0,02 \text{ моль}$,
6. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 0,02 \text{ моль} \cdot 93 \text{ г/моль} = 1,86 \text{ г}$.
7. Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:
8. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$.
9. Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия. $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 4,7 \text{ г}$,
10. $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 10 \text{ г} - 4,7 \text{ г} - 1,86 \text{ г} = 3,44 \text{ г}$.

Ответ: 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Система оценивания:

За каждое правильное действие (1-10) по 1,5 балла.

Итого: 15 баллов.

ЗАДАНИЕ 4

Карбид кремния представляет собой вещество, имеющее немолекулярное строение. Состав и свойства этого вещества могут сильно изменяться в зависимости от условий его получения.

В промышленности карбид кремния получают прокаливанием в электропечах при высокой температуре смеси кварцевого песка и кокса: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}\uparrow$.

Карбид кремния обладает очень высокой твёрдостью. Благодаря этому свойству он широко используется как абразив для изготовления обрабатывающих инструментов. Кроме того, SiC находит применение как конструкционный материал

Для количественного анализа образца карбида кремния его навеску массой 0,4987 г смешали с избытком твердых гидроксида калия и нитрата калия и прокалили при высокой температуре. Полученный раствор обработали

избытком соляной кислоты. При этом образовался белый студенистый осадок, который после старения отфильтровали и прокалили при высокой температуре. Масса полученного после прокаливания остатка оказалась равной 0,7272 г.

а) Приведите уравнения химических реакций, которые протекали в ходе описанного в задаче анализа.

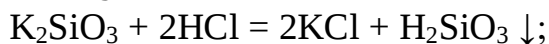
б) Рассчитайте массовую долю кремния в исследованном образце карбида кремния.

в) Приведите формулу исследованного образца карбида кремния.

РЕШЕНИЕ:

а) Рассмотрим суть превращений на примере фазы состава SiC.

Щелочная плавка с окислителем переводит неметаллы в соли кислородсодержащих кислот. Далее под действием соляной кислоты из солей вытесняются более слабые, а нерастворимая кремниевая – отделяется и разлагается до оксида. Поэтому протекали реакции:



б) Твердый остаток, полученный после прокаливания, представляет собой SiO₂. M(SiO₂) = 60,08 г/моль.

Получено 0,7272/60,08 = 0,01210 моль SiO₂.

Следовательно, в исходной навеске карбида кремния содержалось 0,01210 моль кремния.

M(Si) = 28,09 г/моль.

Массовая доля кремния равна 0,01210·28,09/0,4987=0,6816, (68,16 %).

в) M(C) = 12,01 г/моль.

$$N(\text{Si})/n(\text{C}) = (0,6816/28,09) : (1-0,6816)/12,01 = 0,02426 : 0,02651 = 1 : 1,093.$$

Формула исследованного образца карбида кремния – SiC_{1,093}.

Система оценивания:

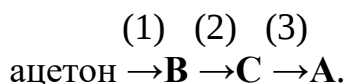
1. Выполнение пункта а – **10 баллов**
2. Выполнение пункта б и в – **5 баллов**

Итого: 20 баллов.

ЗАДАНИЕ 5

Соединение А представляет собой бесцветные кристаллы, легко подвергающиеся термическому разложению. Благодаря равномерному разложению, это вещество является удобным и важным инициатором свободнорадикальной полимеризации.

Соединение А можно получить из ацетона по схеме:



На первой стадии используется циановодород, на второй – гидразин (0,5 экв), на третьей стадии идет окисление хлором.

По данным элементного состава в состав **A** входят атомы трех химических элементов, причем массовая доля углерода равна 58,5.

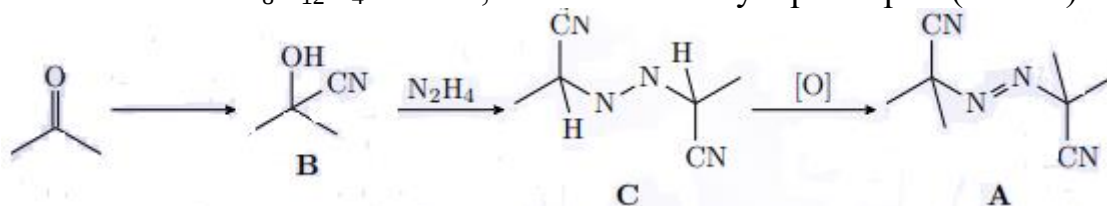
1. Установите структуру веществ **A**, **B**, **C** и напишите их формулы
2. При разложении одной молекулы **A** образуется два одинаковых радикала. Приведите структурную формулу образующегося радикала и кратко поясните, чем можно объяснить его относительную устойчивость.
3. Кратко поясните механизм действия **A** на примере реакции полимеризации стирол.
4. Если нагреть раствор **A** в инертном растворителе, то образуются два новых вещества с различными агрегатными состояниями при н. у. Приведите структурные формулы образующихся веществ и кратко поясните свой ответ.

РЕШЕНИЕ:

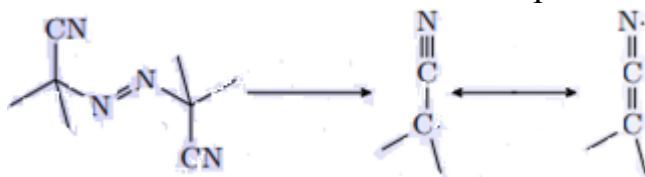
Из данных условия можно заключить, что **A** содержит углерод, водород и азот. Присоединение HCN к ацетону дает ацетонциангидрин (**B**).

Разложение **A** на два идентичных радикала и использование половины эквивалента гидразина указывает на отщепление двух молекул воды на второй стадии с образованием симметричного продукта.

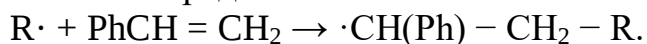
Используя массовую долю углерода, можно установить, что состав продукта окисления $C_8H_{12}N_4$ – это 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН).



2. Вещество **A** разлагается, образуя устойчивую молекулу азота и два радикала. Эти радикалы довольно стабильны, поскольку являются третичными и в них есть возможность резонанса:



3. Образующиеся из **A** радикалы **R** инициируют полимеризацию, присоединяясь к стиролу таким образом, чтобы образовывался стабилизированный бензильный радикал:

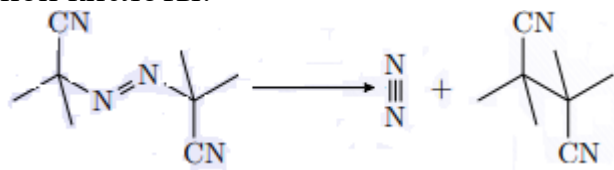


Далее полученный фрагмент присоединяет множество молекул стирола по типу «голова к хвосту»:



Полученные макрорадикалы могут рекомбинировать, диспропорционировать либо передавать цепь на другие вещества.

4. При разложении вещества **A** разрушаются наименее прочные связи углерод-азот. Образующаяся молекула азота переходит в газовую фазу. При рекомбинации радикалов в растворе образуется динитрил тетраметил-янтарной кислоты:



Система оценивания:

2. За каждое правильно выполненный пункт задания по 10 баллов.

Итого: 40 баллов.