

Изумруд 2024/25 уч. год

Химия 11 класс

1. Предложите формулу органического соединения, содержащего более 35 % элемента водорода по массе. Приведите уравнение реакции получения предложенного соединения.

ОТВЕТ: CD_4 – 40 % водорода (3 балла); $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{D}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OD})_3 + 3\text{CD}_4$ (2 балла)

(5 баллов)

2. В некоторой неустойчивой кислород- и серосодержащей кислоте массовая доля водорода составляет 3,03 %. Установите формулу данной кислоты. Назовите ее, изобразите структурную формулу. Приведите пример применения ее солей на практике.

ОТВЕТ: Если водород один: $1/(32x+16y) = 3,03/96,97$, $(32x+16y) = 32$ – не может быть, одна сера уже 32 г/моль. Если водорода два: $2/(32x+16y) = 3,03/96,97$, $(32x+16y) = 64$; $x = 1$, $y = 2$, H_2SO_2 (4 балла). Имеет две преимущественных таутомерных формы: HO-S-OH сульфоксиловая кислота (гипосернистая кислота, дигидроксид серы) или HO-SO-H сульфеновая кислота (любой из вариантов – 4 балла). Используется в качестве восстановителя (2 балла)

(10 баллов)

3. Пробу ортофосфатов титровали стандартным раствором кислоты. В начале индикатором служил фенолфталеин, который обесцветился после добавления 7,0 мл титранта. Затем добавили метиловый оранжевый, и для изменения его окраски потребовалось ещё 14,0 мл раствора кислоты. Определите pH исходной пробы. Показатели кислотности ортофосфорной кислоты: $\text{pK}_{a1} = 2,16$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,30$. Цветовые переходы индикаторов происходят в интервалах pH: 8,2–10 (фенолфталеин), 3,1–4,4 (метиловый оранжевый).

ОТВЕТ: Раз изменяется окраска и фенолфталеина и метилового оранжевого, значит, смесь состоит из Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 (3 балла). На взаимодействие с Na_3PO_4 израсходовано 7 мл до Na_2HPO_4 и еще 7 мл до NaH_2PO_4 (3 балла). На взаимодействие с Na_2HPO_4 остается 7 мл кислоты, следовательно, количества (и концентрации) Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 равны (3 балла). $\text{K}_{a3} = [\text{PO}_4^{3-}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HPO}_4^{2-}]$;
 $[\text{H}^+] = \text{K}_{a3} \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{PO}_4^{3-}]$ (3 балла);
 $\text{pH} = \text{pK}_{a3} - \lg([\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{PO}_4^{3-}]) = 12,3$ (3 балла).

(15 баллов)

4. Изучение кинетики реакций может прояснить её механизм, дать информацию об энергетических параметрах связей или влиянии заместителей на устойчивость промежуточных частиц. Рассмотрим гидролиз мочевины в воде. Как было выяснено, реакция начинается с изомеризации мочевины в цианат аммония, который затем относительно быстро гидролизуется до карбоната аммония. Для исследования кинетики процесса выбирают свойство, которое достаточно сильно изменяется при его протекании. Какое свойство раствора удобно измерять в случае гидролиза мочевины? Изомеризация является реакцией первого порядка, и изменение концентрации мочевины во времени

описывается уравнением $\ln(c/c_0) = -kt$, где c – концентрация, k – константа скорости, t – время реакции. Вам представлен график зависимости измеряемой величины от времени в координатах приведенного кинетического уравнения. Рассчитайте константу скорости гидролиза. Первую точку (значение измеряемой величины в момент начала реакции) трудно измерить экспериментально, так как операции по запуску процесса и сборке прибора требуют какого-то времени. Как можно определить это значение уже после проведения эксперимента? Вычислите L_0 по приведённым вам данным. Величина L_∞ составляет 2,100. Мы рассмотрели переход мочевины в цианат аммония, а кто впервые описал обратный процесс? Какое значение для химии имела эта реакция?

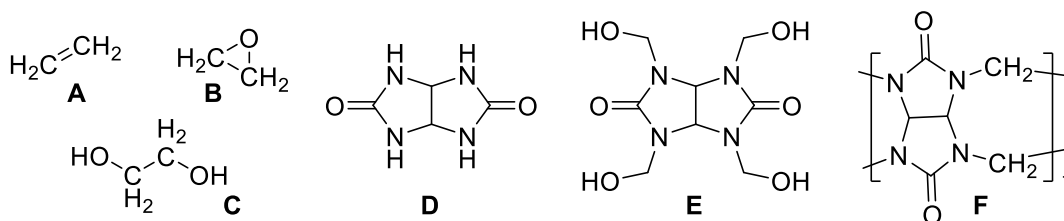
ОТВЕТ: При гидролизе мочевины молекулярное соединение переходит в ионное, поэтому будет расти электропроводность (падать сопротивление) раствора (**3 балла**). Образование карбоната может натолкнуть на мысль измерять pH раствора, но равновесие будет довольно сложным, кроме того, попутно образуется ион аммония, среда будет буферной, pH будет изменяться неравномерно. Так как электропроводность в конце эксперимента максимальная, но в начальный момент не равна нулю, концентрация мочевины будет пропорциональна разности электропроводностей $c = K \cdot (L_\infty - L_t)$. Для расчета константы скорости надо заметить, что в логарифмических координатах функция концентрации от времени имеет линейный характер: $\ln(c/c_0) = -kt$; $\ln(K \cdot (L_\infty - L_t) / K \cdot (L_\infty - L_0)) = -kt$; $\ln((L_\infty - L_t) / (L_\infty - L_0)) = -kt$; $\ln(L_\infty - L_t) - \ln(L_\infty - L_0) = -kt$; $\ln(L_\infty - L_t) = \ln(L_\infty - L_0) - kt$. Тогда в приведенных на графике координатах константа скорости будет соответствовать угловому коэффициенту, взятому с обратным знаком. Для определения углового коэффициента можно просто провести прямую на графике так, чтобы она располагалась на наименьшем расстоянии от большинства точек. По разметке на графике затем находим координаты двух точек и вычисляем константу как $k = (\ln(L_\infty - L_2) - \ln(L_\infty - L_1)) / (t_2 - t_1)$. Должно получиться значение, близкое к $k = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (**7 баллов**). Первую точку при построении прямой учитывать не нужно. Наоборот, для вычисления L_0 необходимо продлить прямую до пересечения с осью ординат, и из значения этой точки провести расчет. Такой метод в математике называется экстраполяция (**2 балла**). Искомая точка имеет ординату примерно 0,7063, что равно $\ln(L_\infty - L_0)$, откуда $L_0 = L_\infty - e^{0,7064} = 2,100 - 2,027 = 0,073$ (**6 баллов**). Расчет по значению 0,7055 – **2 балла**. Переход цианата аммония в мочевины впервые описал Ф. Вёлер (**1 балл**). Этот эксперимент был первым примером перехода неорганического соединения в органическое, что опровергло принцип витализма и дало толчок к формированию единой химической концепции (**1 балл**).

(20 баллов)

5. Глиоксаль или этандиаль – очень активный альдегид, способный легко взаимодействовать с нуклеофильными реагентами. Он легко присоединяет воду, и существует в растворе, в основном, в форме 1,1-диола или циклических ацеталей. В промышленности глиоксаль получают из газа **A** (легче воздуха) путем его каталитического окисления, гидратации промежуточного продукта **B** и ещё одного каталитического окисления. При взаимодействии с мочевиной, из глиоксаля образуется бициклическое соединение **D** ($\omega_N = 39,4\%$). В реакции **D** с формальдегидом в зависимости от условий и соотношения реагентов могут образоваться разные продукты. В частности, в основной среде было выделено соединение **E** ($\omega_N = 21,4\%$), которое используется для производства несминаемой ткани. В кислой среде из **D** и формальдегида можно получить

соединение **F** ($\omega_N = 33,7\%$) с необычной структурой, которое очень плохо растворяется в воде, но заметно лучше – в растворе CsCl. В масс-спектре такого раствора основной сигнал дает катион с $m/z = 1295.0$ а.е.м. Приведите структурные формулы соединений **A–F**. Почему хлорид цезия увеличивает растворимость соединения **F**?

Получение глиоксаля представляет собой каталитическое окисление этилена с последующим гидролизом образовавшегося эпоксида (структуры **A–C** по **2 балла**). Для соединений полезно вычислить молярную массу, приходящуюся на один азот: $M = 14n/\omega_N$; $M(\mathbf{D}) = 35,5n$; $M(\mathbf{E}) = 65,4n$; $M(\mathbf{F}) = 41,5n$ (по **1 баллу**). Рассуждая о возможной структуре **D**, понятно, что количество азота должно быть четным, но при $n=2$, получим 71 г/моль, что тоже невозможно, так как нечетная масса может быть только с нечетным числом атомов азота. Поэтому минимальное количество атомов азота – 4, $M = 142$ г/моль. Вычитая массу двух молекул мочевины и глиоксаля, получим –36. Это соответствует выделению двух молекул воды. Учитывая нуклеофильный характер атома азота, можно предположить образование азотных аналогов ацеталей, представленных в условии задачи. Более выгодным будет образование пятичленных циклов. При сохранении количества азота, молярная масса **E** отличается от **D** на четыре молекулы формальдегида. Логично предположить присоединение по четырем атомам азота (структуры **D** и **E** по **3 балла**). Молярная масса **F** отличается от **D** на два атома углерода, значит в реакцию вступило только две молекулы формальдегида, но при этом отщепилась вода. Такой процесс мог произойти только межмолекулярно. Кроме того, для удовлетворения составу структура должна получиться циклической $(C_6H_6N_4O_2)_n$ (**3 балла**). Установить размер цикла помогает массовое число катиона в растворе CsCl, из которой надо вычесть массу иона цезия, так как сказано, что именно он переводит в **F** раствор. Число звеньев в цикле $(1295 - 133)/166 = 7$ (**1 балл**). Ион цезия увеличивает растворимость кукурбит[7]урилы (**F**) за счет хорошего соответствия его радиуса внутренней полости цикла и относительно сильного электростатического взаимодействия с электроотрицательными атомами. Получается, органические молекулы приобретают одноименный заряд, и кристаллическая структура ослабевает (**1 балл**).



(20 баллов)

6. При нагревании с разбавленным раствором гидроксида натрия ядовитого вещества **A** образуется раствор трех солей **B**, **C** и **D** в мольном соотношении 1:2:3. При последовательном действии на полученный раствор нитратом кальция и нитратом серебра выпадает соответственно 27,22 и 28,66 г осадка. Если поменять порядок добавления реактивов, то выпадет соответственно 70,6 и 11,71 г осадков. И в первом, и во втором случае анионы солей **B**, **C** и **D** осаждаются полностью. Установите состав соединений **A–D**. Приведите уравнения всех реакций.

ОТВЕТ: По таблице растворимости, растворимая соль серебра и не растворимая кальция – фторид. $n(\text{CaF}_2) = 11,71/78 = 0,15$ моль; $n(\mathbf{F}) = 0,3$ моль (**2 балла**). $m(\text{CaX}) = 27,22 - 11,71 =$

15,51 г (**2 балла**). Количество вещества потенциально возможных солей: $n(\text{CaSO}_3) = 0,129$ моль; $n(\text{CaSO}_4) = 0,114$ моль; $n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 0,05$ моль; $n(\text{CaCO}_3) = 0,155$ моль; $n(\text{CaSiO}_3) = 0,133$ моль. Только фосфат кальция дает количество аниона, кратное фтору: $n(\text{P}) = n(\text{PO}_4^{3-}) = 0,1$ моль (**2 балла**). Значит **В** – Na_3PO_4 (**3 балла**), **Д** – NaF (**3 балла**). $m(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 0,1 \cdot 419 = 41,9$ г, $m(\text{AgX}) = 70,6 - 41,9 = 28,7$ г (**2 балла**), $n(\text{AgX}) = 0,2$ моль из мольных соотношений. $M(\text{AgX}) = 28,7/0,2 = 143,5$ г/моль (**2 балла**). **С** – NaCl (**3 балла**), **А** – PF_3Cl_2 (**3 балла**). $\text{PF}_3\text{Cl}_2 + 8\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaF} + 2\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ (**4 балла**); $2\text{NaF} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{CaF}_2 + 2\text{NaNO}_3$ (**1 балл**); $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaNO}_3$ (**1 балл**); $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ (**1 балл**); $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3\text{NaNO}_3$ (**1 балл**)

(30 баллов)