

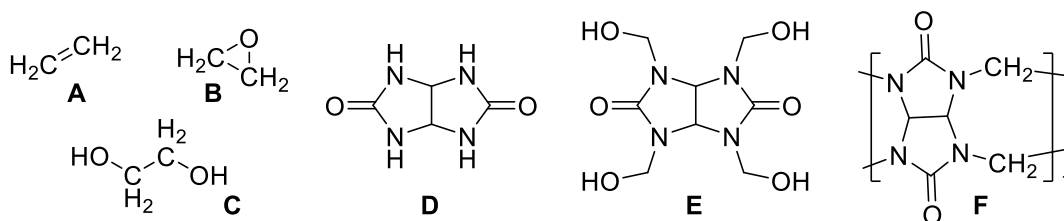
Изумруд 2024/25 уч. год

Химия 11 класс

1. Предложите формулу органического соединения, содержащего более 35 % элемента водорода по массе. Приведите уравнение реакции получения предложенного соединения.
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.
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: $pK_{a1} = 2,16$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,30$. Цветовые переходы индикаторов происходят в интервалах pH: 8,2–10 (фенолфталеин), 3,1–4,4 (метиловый оранжевый).
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?
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]урилла (**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.