

Задача 1

Вещество А состоит из трех элементов — углерода, кислорода и хлора. В закрытом сосуде объемом 1,0 л, содержащем 3,0 г паров А, при 70°С устанавливается давление 0,852 атм. При внесении 0,30 г А в 100 мл воды вещество полностью разлагается. После кратковременного продувания полученного раствора азотом на титрование соляной кислоты, образовавшейся в реакции, требуется 30,33 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,2 моль/л.

- 1) Определите формулу вещества А. Приведите необходимые расчеты.
- 2) Напишите уравнение реакции А с водой.

Решение:

1) Уравнение Клапейрона

$$PV = nRT, \text{ откуда } n = PV/RT$$

$n = 0,852 \cdot 1 / 0,082 \cdot 343 = 0,0303$ (величину R не обязательно помнить наизусть, ее можно рассчитать из условий н.у., для которых молярный объем известен)

Так как навеска А равна 3,0 г, то его молекулярная масса составляет 99.

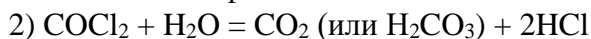
На титрование расходуется $(0,2 \times 30,33) : 1000 = 0,0061$ моль щелочи, значит в навеске 0,0061 моль хлора.

Навеска для титрования — 0,3 г, молекулярная масса 99, значит $(0,0061 \times 99) : 0,3 = 2$ атома хлора в молекуле.

На них приходится 71 о.е.м.

Остается $99 - 71 = 28$ о.е.м., это по одному атому углерода и кислорода.

Вещество А — фосген COCl_2 .



Критерии оценки

Расчет молекулярной массы	4 балла
Определение вещества с учетом данных титрования (или перебором)	4 балла
Реакция	2 балла
Всего	10 баллов

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

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

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

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.

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

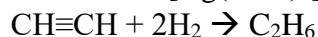
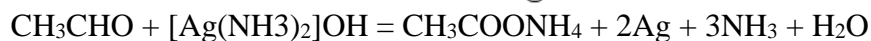
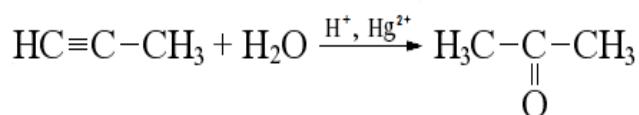
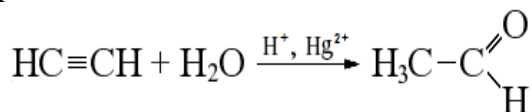
д) таким образом в исходной смеси

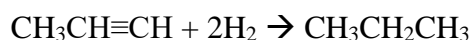
$$\mathbf{\text{ацетилена: } 0,2 + 0,3 = 0,5 \text{ моль или } \mathbf{62,5\%}}$$

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

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





Критерии оценки

1) качественный состав смеси (при наличии обоснования)	3 балла (без обоснования 1 балл)
2а) расчет по реакции серебряного зеркала	2 балла
2в) общее количество газов в реакции гидрирования	3 балла
2б) соотношение газов по плотности по водороду	2 балла
2г,д) количественный состав исходной смеси в % (расчет и ответ)	3 балла
3) степени превращения	2 балла
Реакции: Кучерова по 1 баллу (2), окисление 1 балл, гидрирование 1 балл за обе реакции	4 балла (реакции с любыми ошибками не оцениваются)
Всего	19 баллов

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 Ag_2S вычисляется как: $[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$.

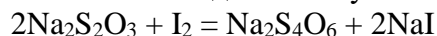
Для определения произведения растворимости иодата бария $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ провели следующий эксперимент. Приготовили насыщенный раствор иодата бария при 25°C и отобрали пипеткой порцию этого раствора (не содержащую твердых частиц) объемом 10,00 мл. Раствор из пипетки перенесли в колбу, содержащую избыток иодида калия в растворе 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°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:

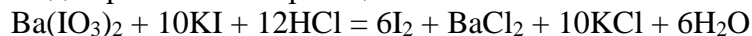
При внесении иодата калия в раствор иодида калия происходит окислительно-восстановительная реакция с выделением иода (это дополнительно подтверждается желтой окраской раствора).

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 487×10^{-6} г/мл = 487×10^{-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): $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$

Критерии оценки

Расчет количества иодата бария в пробе (10^{-5} моль)	4 балла
Расчет концентрации в моль/л + расчет произведения растворимости	4 балла (
Концентрация в мг на мл	3 балла
Реакции	3 балла (реакция иодата бария с иодидом 2 балла, реакция иода и тиосульфата натрия 1 балл)
Всего	14 баллов

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 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.

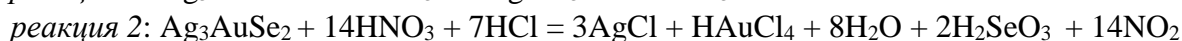
При подстановке различных количеств неметалла (в моль), кратных 0,01 моль, получаем одну молярную массу 79 при содержании 0,04 моль. Это соответствует селену, которого в минерале два атома.

Таким образом, простейшая формула минерала Ag_3AuSe_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



Критерии оценки

Золото, серебро (обоснование)	2 балла, без обоснования 1 балл
Соотношение по реакциям (расчет)	2 балла
Селен (расчет)	4 балла (сера вместо селена в этом пункте оценивалась полным баллом при наличии расчета и 5 атомов серы)
Формула минерала	2 балла (сера вместо селена в этом пункте не оценивалась)
Реакция 1	2 балла (при наличии правильных продуктов, но отсутствии правильных коэффициентов 1 балл)
Реакция 2	2 балла (при наличии правильных продуктов, но отсутствии правильных коэффициентов 1 балл)
Реакция 3	1 балл
Всего	15 баллов

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 **T** и **X** относятся как 2,4286 : 1. Число электронов в молекуле **T** в два раза больше, чем в **X**, а суммарное число атомов в молекуле **T** в два раза меньше, чем в **X**. 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 **X** и **T**, а также соль **Б**. Ответ обоснуйте.

3. Изобразите структурную формулу **X**, если известно, что в его молекуле присутствует два типа атомов **П**. Какие виды связи имеются в молекуле **X**?
4. Приведите продукт восстановления циклогексанона солью **Б**.
5. Напишите уравнение синтеза **X** 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_4^{n-} и 2) соль широко используется как восстановитель в органическом синтезе. Логично предположить, то солью **Б** может быть боргидрид натрия NaBH_4 .

Теоретически это может быть и NaAlH_4 , в этом случае $\text{Э} = \text{алюминий}$. 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_4^- , находится в том же периоде, что элемент Э — это очевидно фтор, если $\text{Э} = \text{бор}$, или хлор, если $\text{Э} = \text{Al}$.

Однако гидрид алюминия и тем более хлорид алюминия — твердые вещества, а у нас речь идет о газах. Соответственно $\text{Э} = \text{бор}$, а **X** — один из гидридов бора.

Следовательно, газ **Т** = BF_3 , а **X** (по условию) содержит в два раза больше атомов, значит это B_2H_6 . Проверим отношение их молекулярных масс (и соответственно плотностей паров). $M_{\text{Т}} = 19 \times 3 + 11 = 68$, $M_{\text{X}} = 22 + 6 = 28$.

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

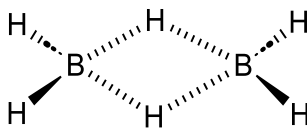
Таким образом: элементы $\text{П} = \text{H}$, $\text{Э} = \text{B}$, $\text{Ф} = \text{F}$.

Катион соли **Б** = натрий

Вещества: **X** = B_2H_6 , **Т** = BF_3 , **Б** = NaBH_4 , **Г** = NaBF_4 .

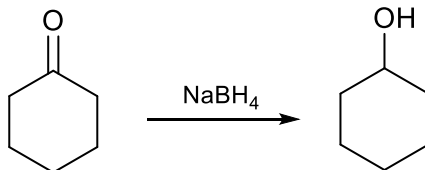
Начинать решение задачи можно и от самовоспламеняющегося на воздухе газа. Таких немного, это, естественно, гидриды; и из вариантов SiH_4 , B_2H_6 , AlH_3 по агрегатному состоянию проходит еще и силан (оценено в нескольких работах), но там не сойдутся цифры условия и фторид. Здесь, как и в случае NaBH_4 , 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**: $4\text{BF}_3 + 3\text{NaBH}_4 \rightarrow 2\text{B}_2\text{H}_6 + 3\text{NaBF}_4$

Критерии оценки

Элементы H, B, F (натрий отдельно не оценивается)	По 1 баллу, в сумме 3 балла
---	-----------------------------

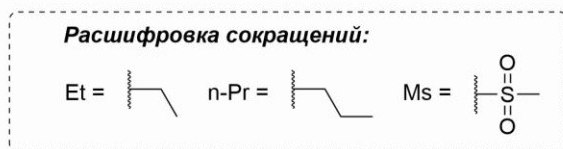
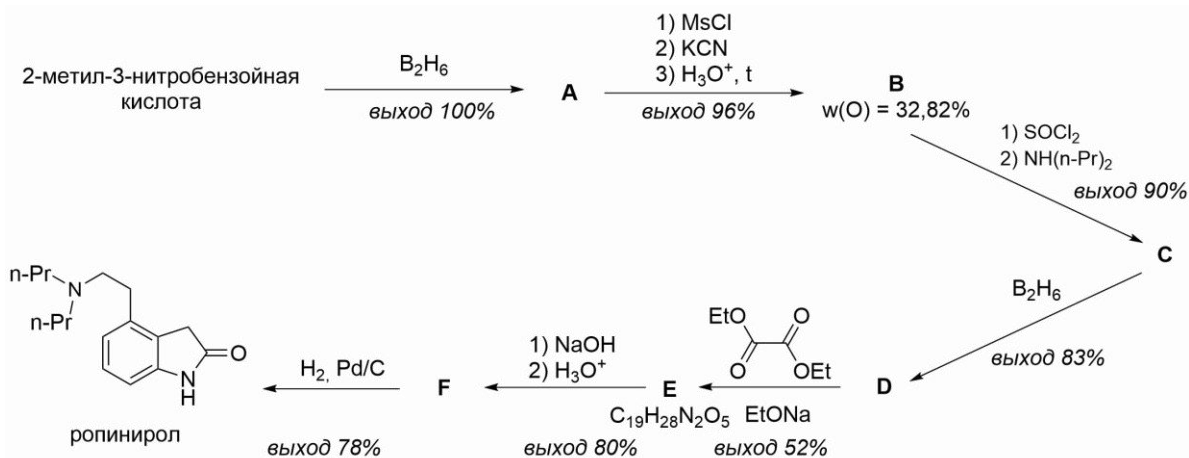
Соль Б	2 балла (при наличии обоснования)
Газы Т и Х	По 4 балла, в сумме 8 (при наличии обоснования)
Соль Г	1 балл
Структурная формула, виды связи	3 балла
Циклогексанол	2 балла
Реакция (расшифровка)	1 балл
Всего	20 баллов

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.

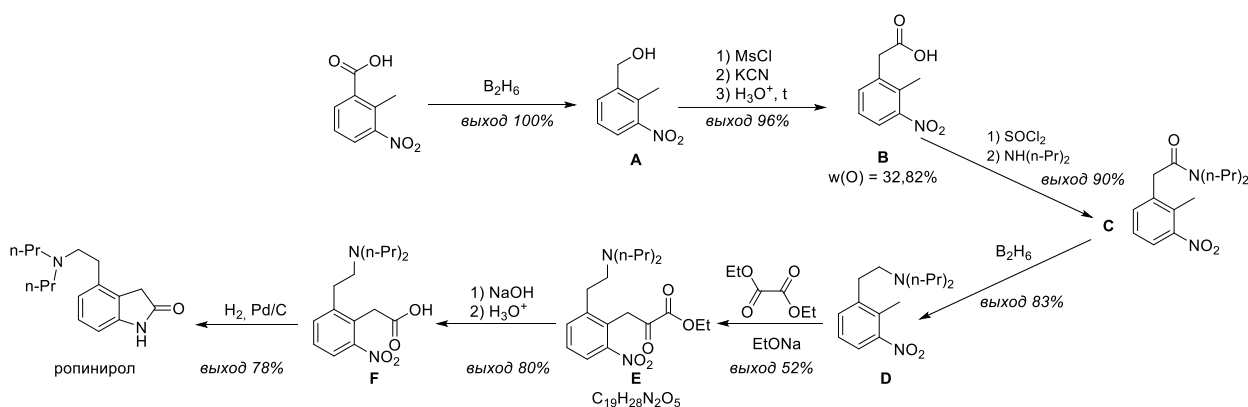
В качестве дополнительной информации учтите, что соединение E с брутто-формулой $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ в своем составе содержит сложноэфирную группу, а соединения А–F содержат в молекуле нитрогруппу.

Массовая доля кислорода в соединении В 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, 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.

Критерии оценивания:

1. Вещества A-F – по 3 балла.	18 баллов
2. Определение массы исходной 2-метил-3-нитробензойной кислоты – 4 балла.	4 балла
ИТОГО	22 балла