

Химия, 10 класс.

Задача 1.

Неизвестный минерал, который описывается формулой $M^1M^2S_2$, где M^1 и M^2 — разные металлы, содержит 34,78% серы. Твердый остаток, полученный после обжига 9,20 г минерала в кислороде, полностью растворили в азотной кислоте при нагревании. После упаривания избытка азотной кислоты выделили смесь нитратов металлов M^1 и M^2 , которую растворили в 200 мл воды. В раствор опустили железную пластинку массой 8,0 г и выдержали ее там до окончания возможных химических реакций. Последующий анализ раствора показал присутствие только одного металла, а пластинка состояла из двух металлов.

- 1) Определите формулу минерала.
- 2) Рассчитайте массу пластинки после реакции.
- 3) Рассчитайте молярную концентрацию (в моль/л) нитрата металла в растворе по окончании эксперимента (объем раствора считайте постоянным).
- 4) Напишите уравнения реакций, протекающих в процессе эксперимента. Приведите необходимые расчеты и пояснения.

Решение:

1) Два атома серы составляют 34,78%, значит, молярная масса — 184. Из условия очевидно, что один из металлов — железо (так как в растворе остался только один металл, а железо туда неизбежно перешло, т.е. на пластинке два металла, и железо там осталось). Тогда второй металл: $184 - 64 - 56 = 64$, медь. Формула минерала $CuFeS_2$

Другие варианты с суммой атомных масс 120, например, цинк и марганец, не подходят, так как не восстанавливаются на железе.

2) 9,20 г составляют 0,05 моль

Твердый остаток после обжига это CuO и Fe_2O_3

Смесь нитратов - это $Cu(NO_3)_2$ и $Fe(NO_3)_3$ в количестве по 0,05 моль

Пластинка:

Растворение 0,05 моль железа и осаждение такого же количества меди: масса увеличивается на $8 \times 0,05 = 0,4$ г

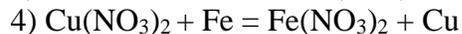
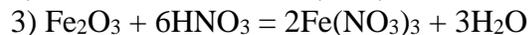
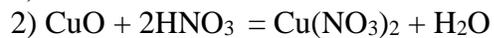
Восстановление железа: $2Fe^{3+} + Fe^0 = 3Fe^{2+}$ масса уменьшается на $0,025 \times 56 = 1,4$ г

В итоге масса пластинки составляет 7,0 г

3) Раствор по окончании реакций содержит

0,05 моль нитрата железа по первой реакции и 0,075 моль по второй реакции, всего 0,125 моль в 200 мл или 0,625 моль/л

4) Реакции



Критерии оценки

Определение формулы минерала	3 балла	при наличии обоснования
Расчет изменения массы пластинки в результате осаждения меди	2 балла	
Расчет изменения массы пластинки в результате восстановления железа в растворе	3 балла	

Конечная масса пластинки	1 балл	
Расчет концентрации раствора	3 балла	расчет с учетом только восстановления меди 1 балл
Реакции	4 балла	(1) 1 балл, (2) + (3) + (4) 2 балла, (5) 1 балл
Всего	16 баллов	

Задача 2.

Вещество **A**, соединение металла **X**, представляет собой тяжелую бесцветную жидкость. Оно используется в разных областях техники, например для получения металлических покрытий методом химического осаждения из паровой фазы и для разделения изотопов элемента **X**. Данные технологии предполагают термическое разложение исходного вещества. В эксперименте по разложению пары вещества **A** пропустили через трубку, нагретую до 200°C, после чего на стенках трубки остался блестящий налет **X** массой 0,176 г и был собран газ **B** объемом 268,8 мл (н.у.). Газ **B** состоит из двух элементов и имеет плотность 3,93 г/л (н.у.). При гидролизе **B** в кислой среде образуется смесь двух кислот **B** и **Г**. Полученное количество кислоты **Г** дает 1,404 г осадка при обработке избытком раствора CaCl₂. Для нейтрализации этого же количества **Г** требуется 36 мл раствора KOH с концентрацией 1,0 моль/л.

- 1) Определите элемент **X**, если известно, что атом этого элемента содержит четное число электронов.
- 2) Определите вещества **A**, **B**, **B**, **Г**, если известно, что молекулярная масса **A** находится в интервале от 300 до 450. Приведите необходимые пояснения и расчеты.
- 3) Какое геометрическое строение может иметь молекула **A**?
- 3) Изобразите структурную формулу кислоты **B**. Какой объем раствора KOH той же концентрации потребуется для нейтрализации полученного количества этой кислоты?
- 4) Напишите уравнения упомянутых реакций.

Решение:

Количество газа: 0,012 моль. Молекулярная масса газа: 3,93 г × 22,4 = 88.

36 мл раствора щелочи содержат 0,036 моль.

Судя по осадку с хлоридом кальция, можно предположить, что кислота **Г** это HF. Масса осадка соответствует 0,018 моль, т.е. 0,036 моль фторида. Таким образом, один из компонентов газа **B** это фтор. При этом газ **B** содержит три атома фтора, второй элемент в молекуле **B**:

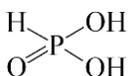
88 – 19 × 3 = 31. это фосфор.

Газ **B** = PF₃, **B** = H₃PO₃, **Г** = HF

Вещество **A** можно представить себе как [X(PF₃)_n], тогда 0,176 г элемента **X** составляют 0,012/n моль. Атомная масса **X** равна 0,176n : 0,012 = 14,67n. При n = 4 получается 58,67, что может означать никель или кобальт. Условие четного количества электронов в атоме оставляет только никель. **A** = [Ni(PF₃)₄]

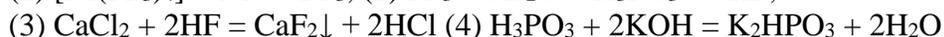
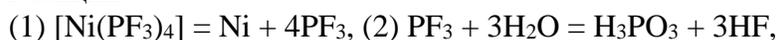
Молекула **A** представляет собой тетраэдр, однако для координационного числа 4 характерна также геометрия плоского квадрата, оба варианта оценивались как правильные.

Фосфористая кислота — двухосновная, ее структурная формула



При взаимодействии со щелочью происходит замещение двух протонов, таким образом на нейтрализацию 0,012 моль требуется 0,024 моль KOH, что соответствует 24 мл 1 М раствора.

Реакции

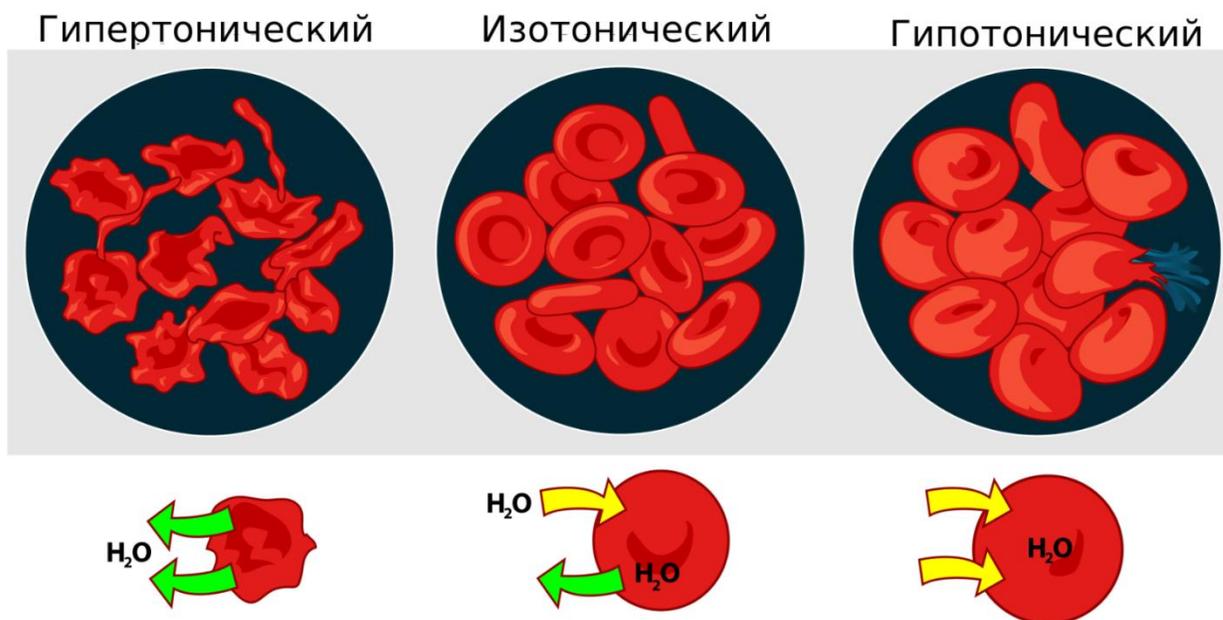


Критерии оценки

Определение X	2 балла	без обоснования 1 балл
Б, В, Г	6 баллов	по 2 балла за вещество, без обоснования по 1 баллу
Комплекс А	3 балла	без обоснования 1 балл
Геометрическое строение А	1 балл	
Структурная формула H_3PO_3	2 балла	
Объем КОН на нейтрализацию	1 балл	
Реакции	3 балла	(1) 1 балл, (2) 1 балл (3+4) 1 балл
Всего	18 баллов	

Задача 3

Явление осмоса наблюдается в тех средах, где подвижность растворителя больше подвижности растворённых веществ. Важным частным случаем осмоса является осмос через полупроницаемую мембрану, которая пропускает только молекулы растворителя, но не растворенного вещества. Если такая мембрана разделяет раствор и чистый растворитель, то в растворе концентрация растворителя ниже, и поэтому переходы молекул растворителя из отдела, содержащего чистый растворитель, в раствор будут происходить чаще, чем в противоположном направлении. Соответственно, объём раствора будет увеличиваться (а концентрация вещества в нем уменьшаться), тогда как объём чистого растворителя будет, соответственно, уменьшаться. На явлении осмоса основано очень много процессов, начиная с очистки воды, заканчивая поведением эритроцитов (клеток крови) по отношению к растворам. Осмотическое давление — это избыточное давление на раствор, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану. Из-за наличия такого явления лекарства, предназначенные для внутривенного введения, растворяют не в чистой воде, а в растворе, содержащем такое количество хлорида натрия, которое уравнивает осмотическое давление, создаваемое клеточной жидкостью. Такой раствор называется изотоническим. Если бы вводимые лекарственные препараты были изготовлены на воде или очень сильно разбавленном (гипотоническом по отношению к цитоплазме) растворе, осмотическое давление, заставляя воду проникать в клетки крови, приводило бы к их разрыву. Если же ввести в кровь слишком концентрированный раствор хлорида натрия (гипертонический раствор), то вода из клеток будет выходить наружу, и они сожмутся.



Величина осмотического давления зависит исключительно от количества частиц, а не от химической природы растворенных веществ. Чем больше концентрация частиц в растворе, тем больше создаваемое ими осмотическое давление. Это правило, носящее имя Вант-Гоффа, выражается простой формулой, очень похожей на уравнение состояния для идеального газа: $\pi = cRT$, где π выражается в кПа, c — в моль/л, T — в Кельвинах, а $R = 8,314$ Дж/(моль К)

1) Рассчитайте массовые доли а) глюкозы ($C_6H_{12}O_6$), б) хлорида кальция, в) ортофосфата натрия, необходимые для приготовления изотонических водных растворов, если известно, что осмотическое давление плазмы составляет 780,2 кПа. Температуру человеческого тела считайте равной 36,6°C, а плотности растворов — 1 г/мл.

2) Осмотическое давление может быть использовано для определения молярной массы веществ.

Транстиретин — белок, который обеспечивает транспорт гормона щитовидной железы (тироксина) и ретинола. Рассчитайте его молярную массу, если осмотическое давление раствора, содержащего 2,0 г белка в 100 мл воды при 25 °C, составляет 900 Па. Плотность раствора примите за 1 г/мл.

3) В разбавленном водном растворе органических кислот (например, бензойной или уксусной) осмотическое давление описывается следующим образом: $\pi = icRT$, где $i < 1$. Объясните причину данного неравенства, а также укажите минимально возможный предел значения i .

Решение:

1. $m = \pi MV/RT$

Примем объем за 1 литр. Тогда рассчитаем массу вещества, содержащуюся в растворе

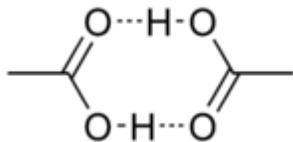
а) $m = (7,7 \cdot 101,325 \cdot 180) / (8,314 \cdot 309,75) = 54,5$ г в литре. $\omega = 54,5 / 1000 = 5,45\%$

б) $CaCl_2$ диссоциирует на 3 частицы. $m = (7,7 \cdot 101,325 \cdot 111) / (3 \cdot 8,314 \cdot 309,75) = 11,2$ г в литре. $\omega = 11,2 / 1000 = 1,12\%$.

в) Na_3PO_4 диссоциирует на 4 частицы. $m = (7,7 \cdot 101,325 \cdot 164) / (4 \cdot 8,314 \cdot 309,75) = 12,4$ г в литре. $\omega = 12,4 / 1000 = 1,24\%$

2. $M = mRT/\pi V = (2 \cdot 8,314 \cdot 298) / (0,9 \cdot 0,1) = 55057$ Да (г/моль)

3. Изотонический коэффициент i принимает значения меньше единицы в случае разбавленных растворов органических кислот по причине образования димеров, за счет прочных водородных связей. При этом минимальное значение $i = 0,5$, так как из двух частиц образуется одна.



Критерии оценки

Определение массовой доли веществ в растворах	6 балла	За каждый пункт 2 балла
Верный расчет молярной массы белка	2 балла	Ошибка в размерности 1 балл
Верное обоснование изотонического коэффициента	2 балла	
Верное значение изотонического коэффициента	2 балл	
Всего	12 баллов	

Задача 4

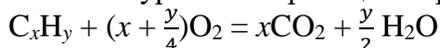
Смесь газообразного углеводорода с кислородом поместили в закрытый сосуд. Количество кислорода в смеси в два раза превышало количество, необходимое для полного сгорания углеводорода, а объем смеси в пересчете на н.у. составил 2016 мл. После сжигания углеводорода давление в сосуде не изменилось (при той же температуре), и в реакции образовалось 0,36 г воды (вода полностью находилась в газовой фазе).

Какой углеводород мог находиться в смеси? Изобразите его возможные структурные формулы. Приведите необходимые расчеты.

Решение:

Сначала рассмотрим решение в общем виде.

Запишем уравнение реакции горения неизвестного углеводорода



В реакции получено 0,02 моль воды. Количество вещества всей реакционной смеси и до реакции и после (они равны, так как давление не изменилось) составляет $2,016 : 22,4 = 0,09$ моль.

Так как воды получено 0,02 моль и это $\frac{y}{2}$, то число моль углеводорода в системе можно представить как $\frac{0,04}{y}$.

Кроме того, нужно учесть, что в системе в два раза больше кислорода, чем требуется для реакции, то есть $\frac{0,04}{y} \left(2x + \frac{y}{2}\right)$ моль, при этом $\frac{0,04}{y} \left(x + \frac{y}{4}\right)$ моль вступило в реакцию и столько же осталось.

С учетом этих данных можно составить уравнения:

$$\text{Смесь до реакции: } \frac{0,04}{y} + \frac{0,04}{y} \left(2x + \frac{y}{2}\right) = 0,09$$

$$\text{Смесь после реакции } \frac{0,04}{y} \left(x + \frac{y}{4}\right) + x \frac{0,04}{y} + 0,02 = 0,09$$

Решение этой системы — довольно громоздкое — дает $x = 3$, $y = 4$, то есть брутто формула углеводорода C_3H_4 (C_6H_8 и так далее не подходит, так как не будет газообразным).

Решение однако можно значительно упростить, так как изменение давления (или отсутствие изменения давления) в результате горения при заданных условиях (двукратное количество кислорода) полностью определяется конкретным углеводородом, но не зависит от его количества, взятого в реакцию. Поэтому объем смеси и массу воды можно проигнорировать и записать уравнение для условия 1 моля углеводорода в смеси.

$$1 + (2x + \frac{y}{2}) = x + \frac{y}{2} + (x + \frac{y}{4})$$

Если давление не изменилось, как в данном случае, избыток кислорода, который присутствует и слева и справа, можно сократить, получится

$$1 + (x + \frac{y}{4}) = x + \frac{y}{2}$$

Отсюда $y = 4$. Число атомов углерода можно найти подбором (не более 4) или подставив y в любую часть уравнений, написанных в первом способе решения, получим $x = 3$.

Тот же ответ — C_3H_4

Возможны три структурных формулы:

метилацетилен (пропин) $CH_3-C\equiv CH$, аллен $CH_2=CH_2=CH_2$ и циклопропен 

Критерии оценки

Уравнение реакции в общем виде, количества воды и газовой смеси до и после реакции	3 балла
Составление уравнений	4 балла
Решение, ответ	4 балла
Брутто-формула	2 балла
Структурные формулы	3 балла (1 + 1 + 1)
Всего	16 баллов
Полностью подбор без уравнения не более 13 баллов	
<i>Решение, в котором количество воды 0,02 моль означало, что в углеводороде 4 атома H, не оценивалось как правильное, так как в общем случае это неверно. Можно получить 0,02 моль воды, сжигая какой угодно углеводород, если взять соответствующее его количество.</i>	

Задача 5

Бинарное соединение **A**, содержащее азот, получается либо реакцией двух кислот (**1** и **2**) с выделением воды, либо реакцией натриевой соли кислоты **2** с нитрозилхлоридом $NOCl$.

Соединение **A** устойчиво ниже $-50^\circ C$ и существует в виде желтых кристаллов, а выше этой температуры разлагается с выделением двух газов — **3** и **4**.

Исходное соединение **A** можно рассматривать как соль кислоты **2** (при получении **A** кислота **1** выступает в роли основания и служит источником «катиона», а кислота **2** дает кислотный остаток). При этом «катион» соли **A** изоэлектронен газу **3**, а «анион» (кислотный остаток) изоэлектронен газу **4**.

Если нитрозилхлорид, упомянутый как реагент при синтезе **A**, помечен изотопом азота-15, то весь изотоп ^{15}N после разложения окажется в газе **4**.

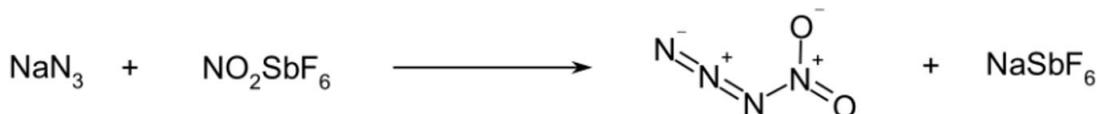
Другое бинарное соединение (**B**), содержащее 63,64% азота, можно с гораздо большим основанием назвать солью (так как ионность связи в нем выше). Вещество **B**, как и **A**, образуется в реакции натриевой соли кислоты **2**, но на этот раз – с гексафторстибатом нитрония NO_2SbF_6 .

Физические свойства и механизм разложения **B** такие же как у **A**, но продукты разложения отличаются: **B** разлагается с образованием только газа **4**.

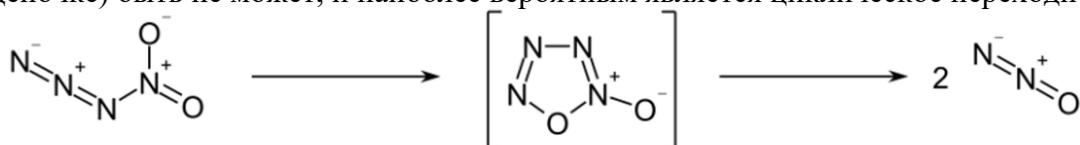
- 1) Определите вещества **А** и **Б**, напишите их структурные формулы и названия.
- 2) Определите вещества **1–4**.
- 3) Предложите механизм разложения **А** и **Б**.

Решение:

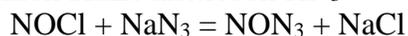
Начнем с ключика к решению задачи: с катионной части соли **Б**. Очевидно, что это NO_2 с каким-то положительным зарядом. Тогда, рассчитав состав такой *бинарной* соли, ничего кроме NO_2N_3 мы получить не можем.



Очевидно, что при разложении такого рода структур линейного сдвига электронов (по цепочке) быть не может, и наиболее вероятным является циклическое переходное состояние:



Дальше переходим к соединению **А**. Подсказки здесь тем, кто понимает, что в парах NO^+/N_2 и $\text{N}_3^-/\text{N}_2\text{O}$ одинаковое количество электронов, а также напишет реакцию нитрозилхлорида с уже найденной выше кислотой HN_3 :



Реакция между кислотами в результате формируется автоматически:



Явное указание на синхронный (циклический перенос электронов) механизм разложения NON_3 – то, что весь «катионный» азот оказывается в N_2O :



Не суть важно, как названы вещества **А** и **Б** в решении – нитрозилазид и азид нитрония или как-то еще, оценивались любые химически непротиворечивые названия.

Критерии оценки

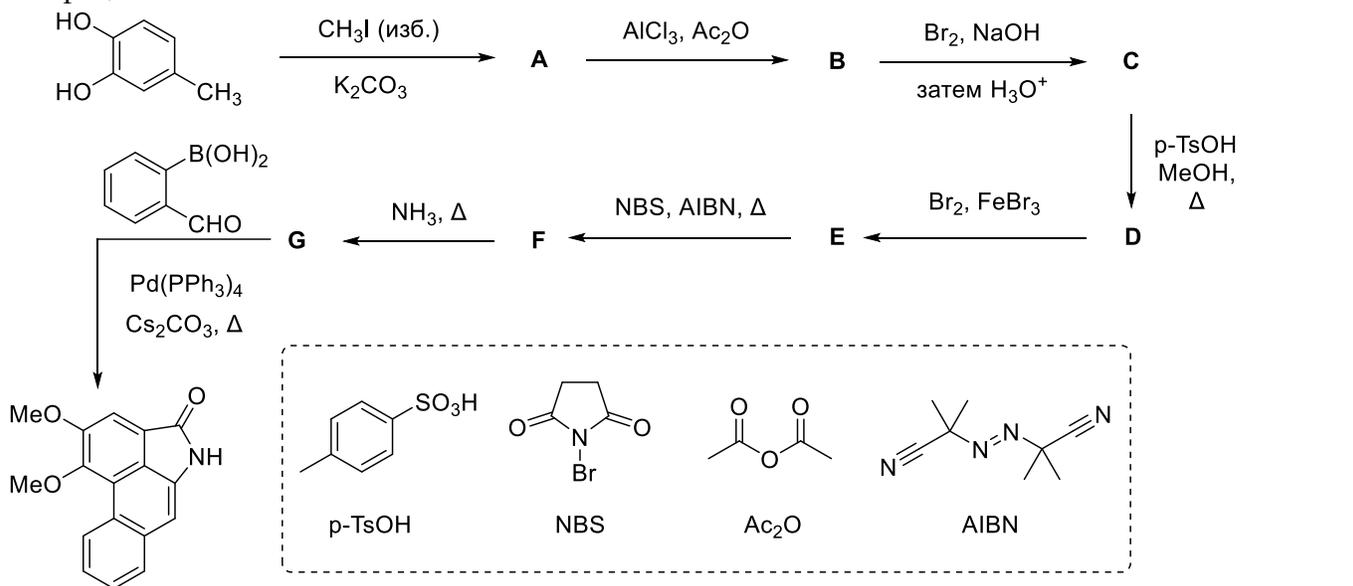
А и Б – как определялись, структуры, названия	2*3 балла = 6
Соединения 1-4	4*2 балла = 8
Механизмы разложения	2*2 балла = 4
Всего	18 баллов

Все определения веществ требуют обоснования. Набор ответов не является решением задачи, и оценивался по минимуму – максимально по 1 баллу за вещество при полном правильном наборе веществ.

Задача 6

Аристолактамы принадлежат к большому и важному семейству природных алкалоидов, которые содержат фенантрен-лактамы фрагмент. Данные соединения в основном выделяют из растений семейств *Aristolochiaceae* (кирказоновые), *Annonaceae* (анноновые), *Piperaceae* (перечные) и *Saururaceae* (*савруровые*), они используются в традиционной китайской медицине, в других странах Восточной Азии.

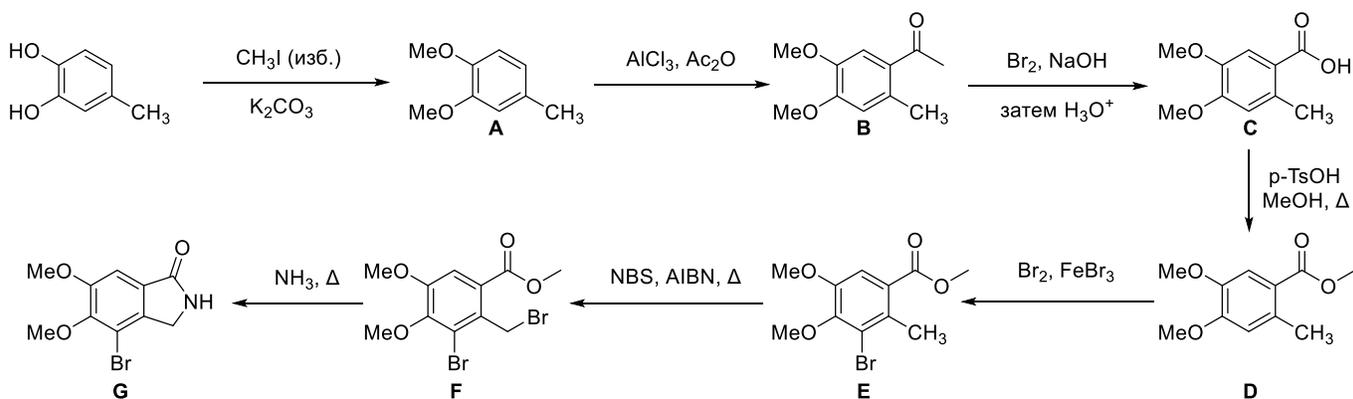
Ниже представлен синтез Аристолактама VII, который обладает широким биологическим действием. Так, например, он способен ингибировать пролиферативную активность Т и В лимфоцитов.



Аристолактам VII

- 1) Изобразите структуры соединений А–G, если известно, что в реакции образования вещества С, наряду с С, получается CHBr_3 и что соединение G содержит в молекуле два цикла.
- 2) В данном синтезе используется три различных бромлирующих реагента: Br_2 в NaOH, Br_2 в присутствии FeBr_3 , а также NBS в присутствии AIBN. Объясните региоселективность бромирования этими реагентами (почему в каждом случае происходит именно такая реакция, а не по иному положению молекулы).

Решение:

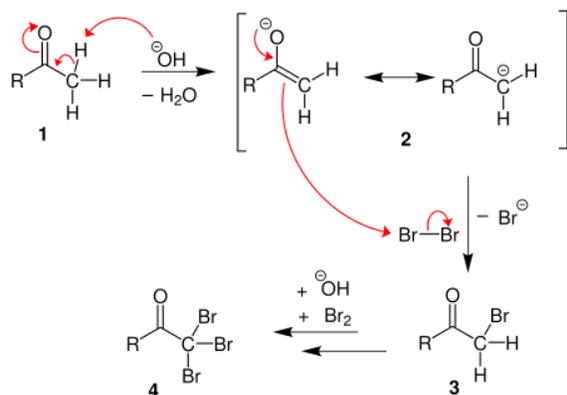


При взаимодействии избытка метилиодида в основной среде с дигидрокситолуолом происходит реакция нуклеофильного замещения атомов иода с образованием диметокситолуола А. Дальнейшая реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу происходит согласно согласованному ориентированию донорных заместителей в орто-положение к метильной группе с образованием соединения В. При взаимодействии альфа-метилкетона с бромом в щелочной среде образуется карбоновая кислота С. При нагревании кислоты с метанолом в присутствии кислотного катализатора образуется сложный эфир D, который вводится в реакцию электрофильного замещения с бромом в присутствии катализатора – трибромиды железа. Полученное соединение E бромруется NBS, AIBN, но уже по

радикальному механизму в бензильное положение. При взаимодействии **F** с аммиаком при нагревании образуется лактам **G**.

Верное объяснение региоселективности реакций:

Бром в щелочи бромует кетоны в альфа положение за счет енолизации данного альфа положения. Затем происходит нуклеофильная атака гидроксид-иона и образование бромформа и соответствующей карбоновой кислоты.



Бром с кислотой Льюиса FeBr_3 образует Br^+ , который вступает в реакцию с ароматическим кольцом. $\text{FeBr}_3 + \text{Br}_2 = \text{Br}^+ + \text{FeBr}_4^-$

N-бромсукцинимид в присутствии радикального инициатора AIBN является источником бром-радикала, который бромует бензильное положение, поскольку оно является наиболее устойчивым радикальным центром.

Критерии оценки

Структуры соединений A-G	14 баллов	За каждое соединение 2 балла
Верное объяснение региоселективности реакций	6 баллов	За каждое объяснение 2 балла
Всего	20 баллов	