

## 11 К Л А С С

### Задача 11.1 (10 баллов)

Для промышленного получения ацетилена используют карбидный метод и пиролиз углеводородного сырья. Приведите уравнения реакции промышленного получения карбида кальция и его переработки в ацетилен, укажите условия протекания реакций. Рассчитайте выход ацетилена, если известно, что из 1 тонны карбида кальция получено 280 м<sup>3</sup> ацетилена.

Приведите уравнение реакции пиролиза метана с целью получения ацетилена, укажите условия её осуществления.

Рассчитайте степень превращения метана в данном процессе, если получена смесь метана и ацетилена, в которой соотношение числа атомов углерода и водорода равно 1 : 3.

Сравните методы получения ацетилена по энергозатратам и выходу продукта реакции.

*Решение:*

Содержание верного ответа	Баллы
Приведено уравнение получения карбида кальция: $\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ указано условие протекания реакции: нагревание до высокой температуры (примерно 1900°C).	1  0,5
Приведено уравнение реакции гидролиза карбида кальция: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ реакцию проводят с большим избытком воды для охлаждения реакционной смеси, так как выделяется много теплоты.	1
Рассчитан выход ацетилена: $n_{\text{теор.}}(\text{CaC}_2) = n(\text{CaC}_2) = 15,625 \text{ кмоль};$ $V_{\text{теор.}}(\text{CaC}_2) = 22,4 * 15,625 = 350 \text{ м}^3;$ $\eta (\text{CaC}_2) = 280 / 350 = 0,8 \text{ или } 80\%.$	1
Приведено уравнение реакции пиролиза метана: $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ указаны условия протекания реакции (нагревание до 1200°C-1500 непродолжительное время и быстрое охлаждение реакционной смеси для предотвращения термического разложения ацетилена).	1  0,5
Рассчитан состав смеси: $n(\text{CH}_4) = x$ моль, $n(\text{C}_2\text{H}_2) = y$ моль, на основании соотношения числа атомов $n(\text{C}):n(\text{H}) = (x + 2y) / (4x + 2y) = 1 / 3; \quad x : y = 4 : 1.$	1
Таким образом, если в полученной смеси $n_{\text{ост.}}(\text{CH}_4) = 4$ моль,	2

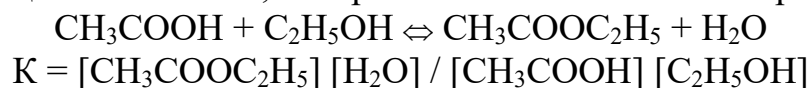
$n(\text{C}_2\text{H}_2) = 1$ моль, то $n_{\text{прореаг.}}(\text{CH}_4) = 2$ моль, а в исходной смеси $n_{\text{исх.}}(\text{CH}_4) = 4 + 2 = 6$ моль; степень превращения метана $= 2 / 6 = 0,33$ или 33%.	
<p>Проведено сравнение методов получения ацетилена:</p> <p>– карбидный метод является более энергозатратным (требуется много энергии для получения карбида кальция), но ацетилен получается с большим выходом;</p> <p>– пиролиз – более экономичный способ из-за доступности углеводородного сырья и меньших энергозатрат, но выход продукта меньше и требуется выделение ацетилена из смеси газов.</p>	<p>1</p> <p>1</p>
<b>Итого:</b>	<b>10</b>

### Задача 11.2 (10 баллов)

В модельном лабораторном опыте после длительного кипячения (с обратным холодильником) смеси из 43 мл 95%-ного этанола (плотность 0,79 г/мл), 19 мл 83%-ной уксусной кислоты (плотность 1,15 г/мл) и 0,5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (плотность 1,8 г/мл), массовая доля этилацетата составила 15,6%. Вычислите выход этилацетата, который получится при взаимодействии при той же температуре 300 л 70%-ного водного этанола (плотность 0,85 г/мл), 500 л 75%-ной уксусной кислоты (плотность 1,18 г/мл) и пропорционального количества серной кислоты. Как экспериментально можно определить значение выхода сложного эфира? Как практически можно повысить выход сложного эфира?

Решение:

Реакция этерификации обратима, ее равновесие характеризуется соответствующей константой, которая зависит лишь от температуры.



Определим константу равновесия.

В исходной смеси было:

$$43 \text{ мл} \times 0,97 \text{ г/мл} \times 0,95 = 32,3 \text{ г этанола и } 1,70 \text{ г воды,}$$

$$19 \text{ мл} \times 1,15 \text{ г/мл} \times 0,83 = 18,1 \text{ г уксусной кислоты и } 3,71 \text{ г воды,}$$

$$0,5 \text{ мл} \times 1,8 \text{ г/мл} = 0,9 \text{ г серной кислоты.}$$

Общая масса смеси 56,7 г.

По окончании реакции образовалось:

$$56,7 \text{ г} \times 0,156 = 8,8 \text{ г этилацетата, что составляет } 0,1 \text{ моль.}$$

К имеющейся массе воды, равной 5,4 г (0,3 моль), добавится количество 0,1 моль. Всего будет 0,4 моль воды.

Количество этанола 0,7 моль уменьшится до 0,6 моль, а уксусной кислоты 0,3 моль – до 0,2 моль. Отсюда:  $K = 0,1 \times 0,4 / 0,2 \times 0,6 = 1/3$ .

Вычислим значения массы (количества вещества) во второй смеси следующих веществ:

$300 \text{ л} \times 0,85 \text{ кг/л} \times 0,7 = 178,5 \text{ кг}$  этанола (3,88 кмоль) и 76,5 кг воды,  
 $500 \text{ л} \times 1,18 \text{ кг/л} \times 0,75 = 442,5 \text{ кг}$  уксусной кислоты (7,38 кмоль) и 83 кг воды. Всего воды 8,86 кмоль.

Пусть образуется  $x$  моль этилацетата. Запишем уравнение.

$$1/3 = x(x+8,86) / (3,88-x)(7,38-x); x = 0,73$$

Выход этилацетата  $0,73/3,88 = 0,188$  или 18,8 %.

Ответы на другие вопросы:

Экспериментально определить выход можно, оттитровав уксусную кислоту в пробе реакционной массы.

Сместить равновесие можно, отгоняя этилацетат, например. В этом случае значение выхода возрастет.

Расчетная часть задачи должна содержать следующие элементы:	
<ul style="list-style-type: none"><li>• правильно записано уравнение реакции, соответствующих условию задания;</li><li>• правильно произведены вычисления, в которых используются необходимые физические величины, заданные в условии задания;</li><li>• продемонстрирована логически обоснованная взаимосвязь физических величин, на основании которых проводятся расчёты;</li><li>• в соответствии с условием задания определен выход этилацетата</li></ul>	
Правильно записаны четыре элемента задания	8 б
Правильно записаны три элемента задания	6 б
Правильно записаны два элемента задания	4 б
Правильно записан один элемент задания	2 б
Дан ответ на первый дополнительный вопрос	1 б
Дан ответ на второй дополнительный вопрос	1 б

### Задача 11.3 (10 баллов)

Существует больше двух десятков изомерных соединений состава  $C_4H_8O$ , устойчивых при обычных условиях.

1. Напишите структурные формулы (по одному примеру), отвечающие максимально возможному числу классов соединений с этой молекулярной формулой.

2. Пусть три изомерных вещества этого состава (по вашему собственному выбору) находятся в смеси в одном сосуде. Предложите химические способы обнаружения каждого из них в смеси. Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите аналитические признаки, использованные для доказательства наличия каждого из соединений в смеси.

Решение:

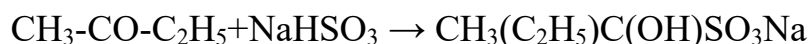
Общая формула этих соединений  $C_xH_{2x}O$  отличается от общей формулы производных насыщенных углеводородов  $C_xH_{2x+2}O$  (спирты и простые эфиры) на два атома H. Потеря двух атомов водорода соответствует либо появлению в структуре молекул двойной связи C=C или C=O, либо образованию насыщенного карбо- и гетероцикла. Поэтому соединения с молекулярной формулой  $C_4H_8O$  могут принадлежат к девяти классам органических веществ:

- 1) альдегиды, например,  $C_3H_7-CH=O$ ;
- 2) кетоны, например,  $CH_3-CO-C_2H_5$ ;
- 3) ненасыщенные спирты (алкенолы), например,  $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$ ;
- 4) простые эфиры алкенолов (алкоксиалкены), например,  $CH_2=CH-CH_2-O-CH_3$  или  $CH_2=CH-O-C_2H_5$ ;
- 5) гидроксипроизводные циклоалканов (циклоалканола);
- 6) простые эфиры циклоалканолов (алкоксициклоалканы);
- 7) эпоксиды (трехчленные гетероциклы, оксираны);
- 8) четырехчленные гетероциклы (оксетаны);
- 9) пятичленный гетероцикл (оксолан, тетрагидрофуран).

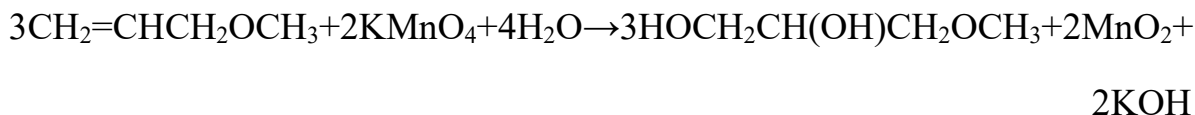
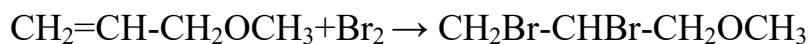
2. Для различения при одновременном присутствии в смеси целесообразно выбирать соединения различных классов, которые заметно отличаются по своим реакциям. Оптимальный выбор альдегид, кетон, и в качестве третьего класса - алкоксиалкен, для которых легко предложить избирательные реакции:



Выпадение осадка металлического серебра - реакция «серебряного зеркала» - специфична для альдегидов. Органические вещества (кетон и третье соединение) могут быть отделены от водного раствора образовавшейся соли экстракцией эфиром. После удаления эфира отгонкой в смеси остаются кетон и третье выбранное вещество. Присутствие кетона может быть обнаружено с помощью образования кристаллического бисульфитного производного:



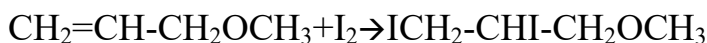
Осадок отделяют фильтрованием, а в остающемся водном растворе доказывают наличие третьего изомерного соединения. Если в качестве третьего вещества был выбран непредельный спирт или простой эфир, то теперь они могут быть обнаружены по обесцвечиванию бромной воды или раствора  $\text{KMnO}_4$ :



Заметим, что определение непредельного соединения в исходной смеси с помощью этих реакций невозможно, так как и бромная вода, и раствор  $\text{KMnO}_4$  будут реагировать с альдегидом и с кетоном - кетон устойчив к действию нейтрального раствора  $\text{KMnO}_4$ , но в присутствии щелочи, образующейся при окислении непредельного соединения, будет также легко окисляться. Не удастся обнаружить и непредельное соединение, если для обнаружения кетона воспользоваться иодоформной реакцией:



Поскольку при ее проведении прореагирует и непредельное соединение:



а образующееся галогенопроизводное простого эфира смешается с иодоформом (возможно, растворит его), то доказать, что исходная смесь содержала еще и непредельный эфир, будет достаточно трудно.

**Обдумывая предложенный учениками состав смеси, подумайте, не реагировали ли с выбранными реагентами одновременно несколько соединений и удалось ли им однозначно доказать присутствие всех трех веществ в смеси?**

<b>Ответ должен содержать следующие элементы:</b>	
За структурную формулу представителя каждого из 9 классов соединений по 0,75 балла	6,75 б
За правильно составленный план эксперимента по качественному обнаружению веществ в смеси	3,25 б

**Задача 11.4 (20 баллов)**

В конце прошлого столетия немецкий химик Людвиг Монд обнаружил, что порошкообразный никель реагирует с оксидом углерода (II) с образованием комплексного соединения тетракарбонила никеля  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , который представляет собой бесцветную легколетучую жидкость. Состав тетракарбонила никеля и аналогичных соединений можно объяснить, используя правила восемнадцати электронов, согласно которому валентная электронная оболочка центрального атома должна иметь устойчивую электронную конфигурацию, присущую атомам благородных газов.

Карбонилы металлов, а также родственные им нитрозилы металлов, составляют интересную группу комплексных соединений с уникальным строением, обладающих высокой реакционной способностью.

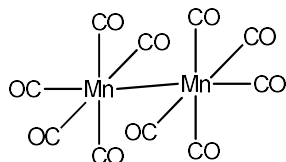
1. Примените правило восемнадцати электронов для определения состава и записи формул карбониллов железа и хрома.
2. Какую формулу можно записать для простейшего нитрозилпроизводного хрома  $\text{Cr}^0$  на основании правила об устойчивости электронной оболочки инертного газа.
3. Объясните, почему марганец и кобальт не образует одноядерных карбониллов типа,  $[\text{M}(\text{CO})_x]$ , а образуют двухъядерные комплексы со связями металл-металл.
4. Изобразите структурные формулы карбониллов никеля, хрома, марганца и кобальта (две изомерные формы). Укажите геометрическое строение молекул.

*Решение:*

Карбонилы и нитрозилы металлов — комплексные соединения, в которых нейтральные лиганды (молекулы) CO и NO ковалентно связаны с атомом переходного металла.

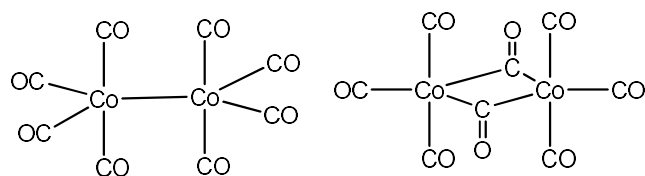
1. В соответствии с представлениями о природе химической связи в молекуле монооксида углерода имеются две неподеленные пары электронов ( $:\text{C}\equiv\text{O}:$ ). Пара электронов у атома углерода, более склонного к образованию ковалентных связей, может быть предоставлена для формирования связи с металлом. Атомы железа и хрома имеют соответственно 8 и 6 валентных электронов. По правилу восемнадцати электронов для заполнения электронной оболочки атома до конфигурации атома благородных газов (криптона) атомам железа и хрома недостает соответственно 10 и 12 электронов. При образовании карбониллов атому железа должны предоставить электронные пары пять молекул монооксида углерода, а атому хрома — шесть молекул CO. Следовательно, карбонилы железа и хрома имеют формулы  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  (2 балла) и  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (2 балла).

2. Молекула монооксида азота (лиганд «нитрозил» в комплексных соединениях) имеет три электрона ( $:\dot{\text{N}} = \ddot{\text{O}}:$ ), которые могут участвовать в формировании связей между азотом и металлом. Как уже указано, атом хрома имеет 6 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации благородных газов ему недостает 12 электронов. Поскольку одна частица NO предоставляет 3 электрона, то для образования связи с атомом хрома потребуется 4 молекулы NO. Тогда формула нитролиза хрома  $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$  (**4 балла**).
3. В отличие от никеля, хрома и железа переходные металлы, атомы которых имеют нечетное число валентных электронов, образуют двухъядерные карбонильные комплексы. Атомы марганца и кобальта имеют соответственно 7 и 9 валентных электронов и до устойчивой электронной конфигурации им не хватает 11 и 9 электронов. Одноядерные комплексные частицы  $[\text{M}(\text{CO})_n]$ , образующиеся за счет принятия пяти и четырех электронных пар от молекул CO, будут иметь неспаренные электроны. Такие частицы радикального характера взаимодействуют друг с другом с формированием связи металл-металл. В результате образуются димеры - двухъядерные комплексы  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  (**2 балла**) и  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (**2 балла**) с завершенной электронной конфигурацией атомов благородных газов вокруг каждого атома переходного металла.
4. В комплексе  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  атом никеля окружен четырьмя карбонильными группами. Электростатическое отталкивание электронных пар этих связей минимально в том случае, если связи направлены по осям к вершинам тетраэдра. Следовательно, молекула  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  имеет формулу тетраэдра (**2 балла**). В комплексе  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  атом хрома окружен шестью карбонильными лигандами и вследствие электростатического отталкивания электронных пар имеет октаэдрическую форму (**2 балла**). В двухъядерном комплексе  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$  каждый атом марганца окружен шестью парами электронов, из которых одна пара электронов ковалентной связи Mn—Mn является общей:



Эта молекула имеет форму двух октаэдров, объединенных общей вершиной (**2 балла**).

Карбонил кобальта может существовать в виде двух изомерных структур:



Геометрическая форма первой структуры со связью Co—Co соответствует двум тригональным бипирамидам, соединенным общей вершиной (**1 балл**). Во второй структуре в роли мостиковых лигандов выступают две карбонильные группы. Каждая группа CO предоставляет каждому атому кобальта по одному электрону. При этом атомы кобальта распаривают пару s-электронов и образуют две равноценные связи с двумя мостиковыми лигандами. Геометрическая форма такой молекулы соответствует сочленению двух тригональных бипирамид по общему ребру. В этом случае два мостиковых лиганда фрагмента  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{Co}$  занимают обе общие вершины, а три карбонильные группы, связанные только с атомом кобальта в каждом из двух фрагментов  $\text{Co}(\text{CO})_3$ , располагаются в трех оставшихся вершинах каждой бипирамиды (**1 балл**).

<b>Ответ должен содержать следующие элементы:</b>	
Установлена формула $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	2 б
Установлена формула $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2 б
Установлено наличие неспаренного электрона в монооксиде азота (2 балла), установлена формула $[\text{Cr}(\text{NO})_4]$ (2 балла)	4 б
Установлена формула $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	2 б
Установлена формула $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	2 б
Указана структурная формула и установлена форма молекулы $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ - тетраэдр	2 б
Указана структурная формула и установлена форма молекулы $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ - октаэдр	2 б
Указана структурная формула и установлена форма молекулы $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ - два октаэдра, объединенных общей вершиной	2 б
Указана структурная формула и установлена первая изомерная форма молекулы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ - две тригональные бипирамиды, соединенным общей вершиной	1 б
Указана структурная формула и установлена вторая изомерная форма молекулы $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ - сочленение двух тригональных бипирамид по общему ребру	1 б