

Задача 11.1.

Из условия следует, что при взаимодействии двух простых веществ X и Y, X выступает в роли восстановителя, а Y – в роли окислителя, поскольку соединения Б и В могут быть получены как в результате взаимодействия простых веществ, так и окислением/восстановлением вещества А, при этом понятно, что соединения А, Б и В будут отличаться по степени окисления элемента X в них, поскольку после их гидролиза образуются соединения разного состава, включающие элемент X, а элемент Y – входит в состав одинакового продукта гидролиза для всех трех веществ (А, Б, В). Из условия следует, что элементы, образующие простые вещества X и Y находятся в одной группе. По широкому набору степеней окисления и по агрегатному состоянию несложно догадаться, что это галогены Cl₂ и F₂. Исходя из того, что фтор проявляет исключительно окислительные свойства, значит Y – F₂, а X – Cl₂. Окислить хлор до максимальной степени окисления фтор не может, следовательно А, Б и В – фториды хлора в промежуточных степенях окисления. И в соединении А хлор должен быть степени окисления +3, в которой его можно и окислить, и восстановить.

Исходя из этого составляем уравнения реакций:

- 1) $\text{Cl}_2 + 3 \text{F}_2 = 2 \text{ClF}_3$
- 2) $\text{ClF}_3 + \text{Cl}_2 = 3 \text{ClF}$
- 3) $\text{ClF}_3 + \text{F}_2 = \text{ClF}_5$
- 4) $\text{ClF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HF} + \text{HClO}_2$
- 5) $\text{ClF} + \text{H}_2\text{O} = \text{HF} + \text{HClO}$
- 6) $\text{ClF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HF} + \text{HClO}_3$

2) Вещества:

X	Y	A	Б	В	Г	Д	Е	Ё
Cl ₂	F ₂	ClF ₃	ClF	ClF ₅	HClO ₂	HClO	HClO ₃	HF

3) Молекула ClF₃ (газ) может образовывать димеры Cl₂F₆ (жидкость)

4) Раствор HF – фтороводородная кислота или плавиковая кислота. Фтороводород получают из плавикового шпата CaF₂ — очень красивого минерала флюорита, светящегося под ультрафиолетовым излучением или при нагревании.

Оценивание:

Определение веществ X и Y с обоснованием (по 2 балла)	4 балла
Уравнения реакций 1-6 (по 1 баллу)	6 баллов
Формулы веществ А-Ё (по 1 баллу)	7 баллов
Указание на возможность димеризации молекулы А	1 балл
Названия вещества Ё	2 балла
Итого:	20 баллов

Задача 11.2.

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 3,6/18 = 0,4 \text{ моль}$$

$$m(\text{C}) = 0,2 \cdot 12 = 2,4 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 0,4 \cdot 1 = 0,4 \text{ г}$$

$$m(\text{O}) = 3,6 - (2,4 + 0,4) = 0,8 \text{ г}$$

$$n(\text{O}) = 0,8/16 = 0,05 \text{ моль}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 0,2 : 0,4 : 0,05 = 4 : 8 : 1$$

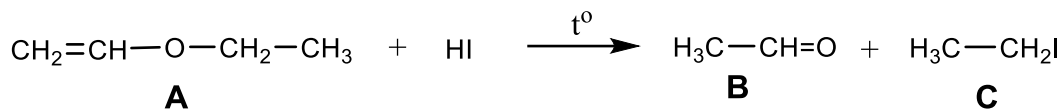
Вещество А может иметь формулу C₄H₈O.

Эта формула соединения соответствует составу C_nH_{2n}O – это может быть ненасыщенный спирт, карбонильное соединение, циклический простой эфир или ациклический ненасыщенный простой эфир. При гидрировании образуется D состава C₄H₁₀O. В этом соединении

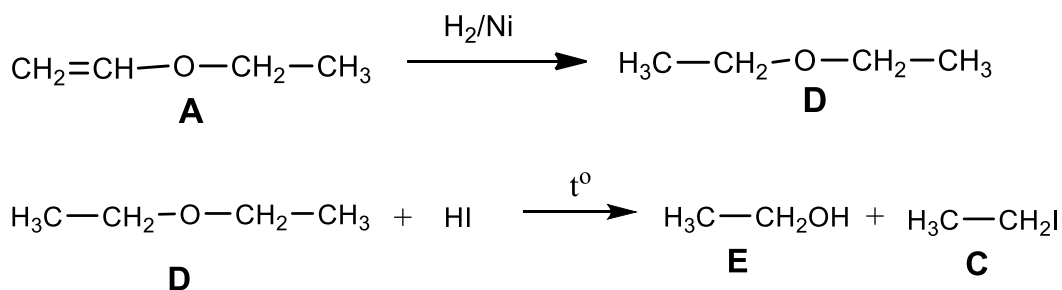
$$W(\text{C}) = x = \frac{12 \cdot 4}{74} \cdot 100 = 64,86\%$$

Расщепление А при нагревании с HI на два соединения В и С, свойственно простым эфирам.

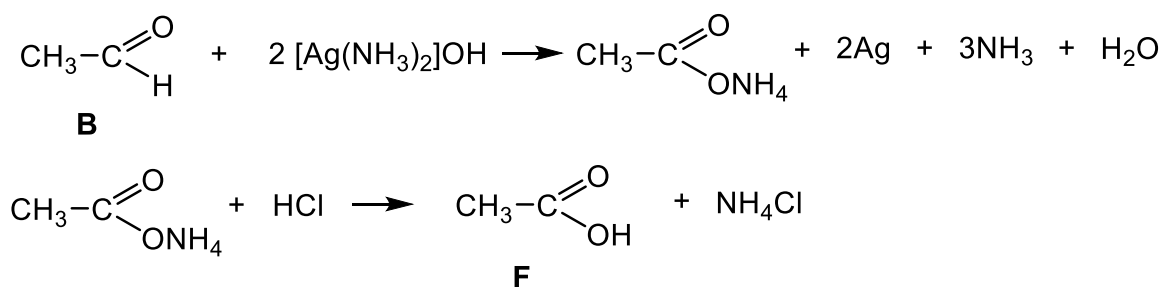
Таким образом, **A** – это винилэтиловый эфир, который при нагревании с иодистоводородной кислотой должен расщепляться на виниловый спирт и иодистый этил, но так как виниловый спирт является неустойчивым, он подвергается *кетенольной таутомерии*, образуя уксусный альдегид:



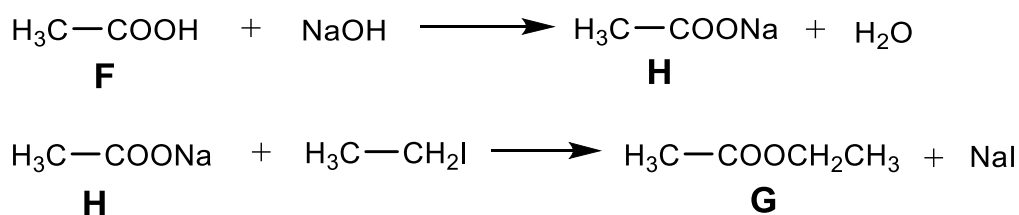
При гидрировании винилэтиловый эфир превращается в диэтиловый эфир **D**, который также при нагревании с HI расщепляется на спирт **E** (этанол) и иодистый этил (**C**):



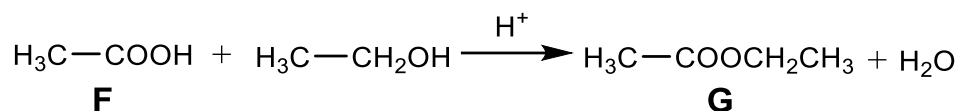
Альдегид (**B**) вступает в реакцию серебряного зеркала, образуя аммонийную соль уксусной кислоты, которая после подкисления превращается в уксусную кислоту (**F**):



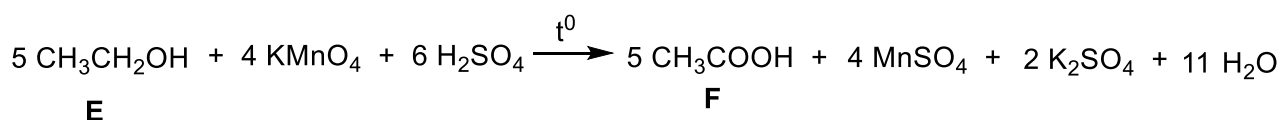
Реакция нейтрализации кислоты (**F**) со щелочью дает соль (**H**) – ацетат натрия; при взаимодействии соли с иодистым этилом образуется сложный эфир (**G**) – этилацетат:



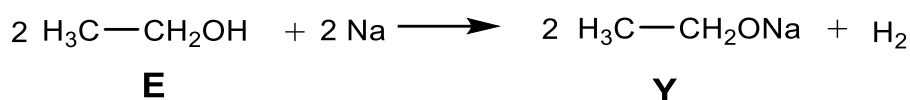
Сложный эфир (**G**) образуется также при взаимодействии спирта (**E**) с уксусной кислотой (**F**) в присутствии минеральной кислоты (реакция этерификации):



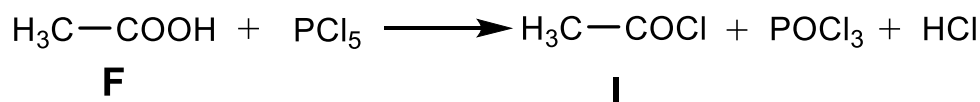
Этанол окисляется перманганатом калия в кислой среде до уксусной кислоты:



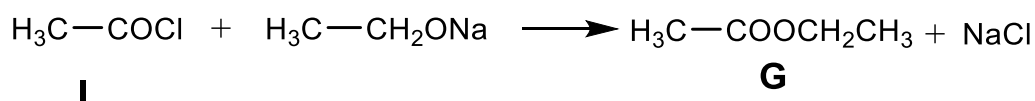
При действии металлического натрия на этанол (**E**) образуется этилат натрия (**Y**):



Уксусная кислота при взаимодействии с пятихлористым фосфором превращается в функциональное производное – хлорангидрид (**I**):



Взаимодействием хлорангидрида (**I**) уксусной кислоты с алкоголятом (**Y**) получают этилацетат (**G**):



Вещество **G** можно назвать этилэтаноат, этиловый эфир уксусной кислоты, этиловый эфир этановой кислоты или этилацетат.

Оценивание:

Установление структуры А	3 балла
За каждую структуру веществ В, С, D, E, F, H, G, I, Y по 1 баллу	9 баллов

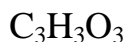
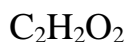
За уравнения реакций превращения вещества E в вещество F, вещества F в вещество I и реакцию взаимодействия B с аммиачным раствором оксида серебра по 2 балла	6 баллов
За любые 2 верных названия вещества G	2 балла
Итого:	20 баллов

Задача 11.3.

Максимальная молярная масса X: $24,5 \times 10^{-23} \times 6,02 \times 10^{23} = 147,5$ г/моль.

Из условия задачи известно, что брутто-формула X выражается как $C_nH_nO_n$.

Возможные варианты молекулярной формулы, которые соответствуют требованию по молярной массе:



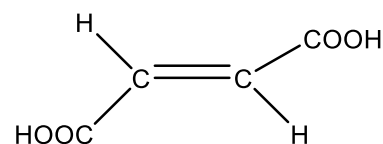
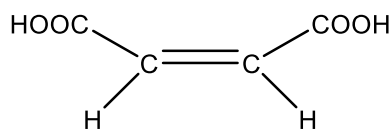
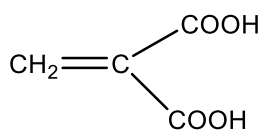
Логично предположить, что X – карбоновая кислота, содержащая группу COOH, т.к. X нейтрализуют раствором гидроксида натрия. С одной стороны, число атомов водорода в молекуле X должно быть чётным, так как валентности углерода и кислорода чётные. Поэтому, X может иметь формулу только $C_2H_2O_2$ или $C_4H_4O_4$. Карбоновой кислоты с формулой $C_2H_2O_2$ не существует, поэтому формула X – $C_4H_4O_4$.

С другой стороны, т.к. на взаимодействие с 0,87 г вещества требуется 0,015 моль гидроксида натрия, а на взаимодействие с молярной массой необходимо 2 моль NaOH, если в молекуле две карбоксильные группы, то

$$M(X) = 0,87 \cdot 2 / 0,015 = 116 \text{ г/моль}$$

Таким образом, X имеет молекулярную формулу $C_4H_4O_4$.

Этой формуле соответствуют три изомера этилендикарбоновой кислоты:



Веществу **X** соответствует транс-изомер, т.к. он более стабильный. В таком изомере функциональные группы максимально удалены друг от друга и не создают пространственных препятствий. **X** - это транс-1,2-этилендикарбоновая кислота, тривиальное название – фумаровая кислота.

Она используется в качестве пищевого регулятора кислотности.

Оценивание:

Установление молекулярной формулы вещества X с необходимыми пояснениями	7 баллов
За каждый возможный изомер X по 2 балла,	6 баллов
Выбор правильной структуры X пояснениями	3 балла
Название соединения X	2 балла
Указание на то, что X является пищевым регулятором кислотности	2 балла
Итого:	20 баллов

Задача 11.4.

1. Исходя из определения скорости реакции (изменение концентрации в единицу времени), определим, сколько вещества **A** израсходовалось к моменту установления равновесия,

$$V_A = \frac{\Delta c_A}{\Delta \tau} \text{ отсюда}$$

$$\Delta c_A = V_A \cdot \Delta \tau = 0,002 \cdot 20 = 0,04 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

А затем его равновесную концентрацию, предварительно учтем объем реакционной смеси и рассчитаем начальные концентрации реагентов $\Delta C_A^0 = 0,2 \text{ моль/л}$ и $\Delta C_B^0 = 0,3 \text{ моль/л}$. С учетом стехиометрических коэффициентов равновесные концентрации веществ равны

$C(A) = 0,2 - 0,04 = 0,16$ моль/л; $C(B_2) = 0,3 - 0,02 = 0,28$ моль/л; $C(AB) = 0,04$ моль/л.

2. Константа равновесия данной реакции

$$K_p = \frac{[C_{AB}]^2}{[C_A]^2 \cdot [C_{B_2}]} = \frac{0,04^2}{0,16^2 \cdot 0,28} = 0,223 \left(\frac{\text{л}}{\text{моль}} \right).$$

3. Кинетическое уравнение данной реакции

$$V = k \cdot C_A^2 \cdot C_{B_2}.$$

Определим скорости в начальный момент времени

$$V_0 = 1 \cdot 0,2^2 \cdot 0,3 = 0,0120 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л мин}} \right)$$

$$\text{и в момент равновесия } V_{\leftrightarrow} = 1 \cdot 0,16^2 \cdot 0,28 = 0,0072 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л мин}} \right)$$

Их отношение равно $\frac{V_0}{V_{\leftrightarrow}} = \frac{0,0120}{0,0072} = 1,67.$

Оценивание:

Расчет равновесных концентраций реагентов	7 баллов
При неверном численном значении, но верном подходе	4 балла
Определение константы равновесия реакции	7 баллов
При неверном численном значении, но верной записи выражения для константы	4 балла
Определение отношения скоростей реакции в начальный момент времени и в момент установления равновесия.	6 баллов
Если верно записано выражение для расчета скорости без нахождения численного значения	3 балла
Итого:	20 баллов

Задача 11.5.

Рассчитаем концентрацию кислоты в каждом растворе:

1) $c(\text{HCl}) = (0,0251 \cdot 1000 / 40 \cdot 5) = 0,1255$ (моль/л).

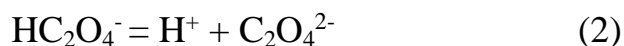
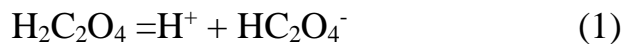
2) $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = (0,0566 \cdot 1000 / 90 \cdot 5) = 0,1257$ (моль/л).

Рассчитаем концентрацию кислоты в каждом растворе:

$$1) c(\text{H}^+) = c(\text{HCl}) = 0,1255 \text{ (моль/л)}.$$

Соляная кислота – сильная, диссоциирует полностью: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

2) $c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,1257 \text{ (моль/л)}$. Щавелевая кислота – средней силы электролит, слабее соляной, диссоциирует ступенчато:



Концентрация ионов водорода во втором растворе будет больше концентрации кислоты за счет диссоциации по второй ступени (хоть и незначительно).

Концентрация ионов водорода в каждом средстве выше указанного в требованиях предела. Значит, оба исследуемых средства удовлетворяют требованиям качества по показателю «активность ионов водорода».

Оценивание:

Расчет концентрации кислоты в каждом растворе (оценивается любой способ правильного расчета) 6 баллов	12 баллов
Расчет концентрации ионов водорода в каждом растворе с обоснованием	6 балла
Удовлетворяют ли требованиям	2 балла
Итого:	20 баллов