

Задание 1

Превращение 1 моль формальдегида в метанол при взаимодействии с водородом сопровождается выделением 131,9 кДж теплоты, тогда как при образовании 1 моль воды из простых веществ выделяется 286 кДж.

- 1) Докажите, что при сгорании 1 моль метанола выделяется больше теплоты, чем при сгорании 1 моль формальдегида.
- 2) Рассчитайте тепловые эффекты сгорания метанола и формальдегида, учитывая, что при сгорании 1 моль графита выделяется 394 кДж, а при образовании 1 моль формальдегида из простых веществ выделяется 116 кДж.
- 3) Некоторое количество метанола сожгли в калориметрической бомбе, помещенной в калориметр с водой, масса которой 4 кг. Температура воды при этом увеличилась на 58°. Определите массу сожженного метанола, если постоянная калориметра равна $C_{const} = 1784,3 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}$, а удельная теплоемкость воды составляет $C_p(H_2O) = 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Задание 2

В химической кинетике принято классифицировать реакции по величине общего порядка реакции.

Физический смысл порядка реакции – это число одновременно изменяющихся в процессе концентраций.

Порядок реакции может принимать значения от 0 до 3, включая дробные величины.

К реакциям нулевого порядка относят большинство гетерогенных реакций.

Скорость реакций нулевого порядка не зависит от концентраций веществ. Тогда $V_p = k_0$, где k_0 – константа скорости реакции нулевого порядка.

Скорость реакций первого порядка $A \rightarrow B$ прямо пропорциональна концентрации реагента.

Выражение для константы скорости первого порядка: $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$; $[\text{мин}^{-1}]$, где τ – время превращения,

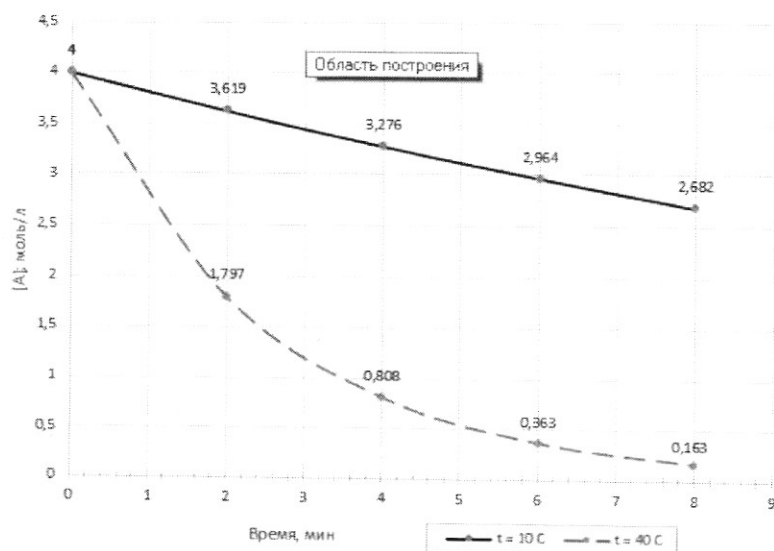
C_0 – исходная концентрация реагента, C_τ – концентрация реагента, оставшегося в реакции по истечении времени τ

Скорость реакций второго порядка пропорциональна произведению концентраций А и В. Выражение для константы скорости второго порядка: $k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$; $[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}]$. Выражение константы скорости третьего

порядка при равенстве начальных концентраций реагентов: $k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$; $[\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}]$ $[A] = [A_0] e^{-k_1 \tau}$

Время, за которое расходуется половина вещества А называют периодом полураспада (полупревращения) $\tau_{1/2}$.

Зависимость концентрации вещества А от времени



Задание

Реакцию целого порядка, описываемую уравнением $A \rightarrow B + D$, провели при двух температурах – при 10°C и 40°C – и получили следующие кинетические данные, представленные на графике.

Определите:

- а) порядок реакции;
- б) константы скорости реакции при 10°C и 40°C;
- в) температурный коэффициент реакции γ .
- г) период полупревращения А при заданной исходной концентрации 4 моль/л при двух температурах;
- д) как изменилась скорость реакции при 40°C через четыре минуты после начала реакции по сравнению с исходной скоростью реакции?

Задание 3

Циановодород или синильная кислота HCN – яд, вызывающий кислородное голодание тканевого типа. Однако, это вещество очень востребовано в химической промышленности: при взаимодействии с карбонильными соединениями образует циангидрины, используемые в производстве замещенных и непредельных карбоновых кислот, является сырьем для получения акрилонитрила, метилметакрилата, химических волокон и пр.

В настоящий момент одним из распространенных методов получения циановодорода является метод Андрусова: прямой синтез из метана и аммиака в присутствии воздуха на платиновом катализаторе. Также HCN можно получить из аммиака и угарного газа в присутствии диоксида тория в качестве катализатора.

Известно, что молекулы циановодорода существует в виде двух таутомеров. Продолжение на обороте →

Анион CN^- образует прочные координационные связи с металлами, и это его свойство используется в реакции Эльснера при добыче золота для его отделения от пустой породы: золотосодержащую породу перемешивают в растворе цианида натрия, пропуская через этот раствор воздух. Элементарное золото растворяется вследствие образования комплекса, в котором координационное число металла-комплексобразователя равно двум.

Задание

- 1) Составьте структурные формулы таутомеров циановодорода. Какая геометрическая форма характерна для молекул этих изомеров? Каков характер связей и механизм их образования в этих молекулах? Какова степень окисления и валентность атома углерода в этих молекулах? Какой из изомеров, на ваш взгляд, является более устойчивым?
- 2) Составьте уравнения обоих описанных способов получения HCN.
- 3) Составьте уравнение реакции Эльснера. Какие типы химических связей присутствуют в полученном комплексном соединении?
- 4) Составьте уравнение взаимодействия циановодорода с ацетоном. Какие кислоты можно получить из образовавшегося циангидрина? Составьте схему превращения (или уравнения реакций) и дайте названия кислотам по номенклатуре ИЮПАК.

Задание 4

К веществу А – бесцветной жидкости с характерным запахом массой 138 г прибавили 813 г бромид фосфора (III). Образовавшееся жидкое (н.у.), но легкокипящее органическое вещество D отогнали из реакционной смеси и разделили на три равные части, второй продукт реакции (фосфористую кислоту) отбросили.

Первую часть вещества D нагрели с избытком спиртового раствора щелочи, в результате чего образовалось газообразное (н.у.) органическое вещество E. Весь газ E пропустили через разогретую до 1200 °С трубчатую печь, в результате чего получили смесь двух газов (н.у.) – водорода и органического газа G. Газ G пропустили при интенсивном перемешивании через нагретый до 55 °С водный раствор смеси хлорида меди (I) с хлоридом аммония, в результате получили газообразное (н.у.) вещество L, которое отделили и тщательно высушили.

Вторую часть вещества D растворили в диэтиловом эфире и прибавили к полученному раствору 24 г магния (в виде стружки), по окончании растворения магния в реакционную смесь прибавили все количество вещества L, которое полностью прореагировало, в результате чего образовался и улетучился (н.у.) горючий газ Q с плотностью по водороду равной 15, а в колбе осталось полученное вещество M.

К оставшемуся полученному веществу M прибавили третью часть вещества D, в результате чего образовалось органическое вещество R. Вещество R при взаимодействии с бромом массой 160 г, растворенным в четыреххлористом углероде, привело к образованию органического вещества T.

Известно, что при сжигании на воздухе всего количества полученного газа E образуется 44,8 л (н.у.) углекислого газа и 36 мл воды.

Задание

1. Определите вещества D, E, G, L, Q и M, R, T и напишите уравнения реакций их получения, используя структурные формулы веществ.
2. Определите массу полученного вещества T. Приведите структурную формулу вещества T и назовите его и вещество R по номенклатуре ИЮПАК.

Задание 5

Бесцветное кристаллическое органическое вещество А с брутто-формулой $C_{13}H_{10}O_2$ внесли в реакционную колбу, добавили избыток раствора гидроксида натрия и прокипятили, в результате вещество А растворилось. После охлаждения в реакционную колбу прибавили по каплям соляную кислоту до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге, после чего прибавляли раствор гидрокарбоната натрия до прекращения выделения газа. Далее в реакционную колбу поместили барботер паровика и провели перегонку с водяным паром, дистиллят собрали и упарили, получив кристаллическое органическое ароматическое вещество Б с характерным запахом.

Остаток в реакционной колбе вновь подкислили соляной кислотой и охладили до примерно 4 °С, в результате чего на дне колбы выпали бесцветные кристаллы вещества органического ароматического вещества Г не имеющего запаха, которые отделили фильтрованием. При взаимодействии натриевого производного вещества Б с бромметаном в водной среде получается жидкое кислородсодержащее органическое вещество Д, с приятным запахом, плохо растворимое в воде, элементный анализ которого показал следующее содержание углерода и водорода: С - 77,78%; Н - 7,41%.

При нагревании вещества Г с оксидом фосфора (V) получают фосфорную кислоту и кристаллическое органическое вещество Е, имеющее молярную массу 226 г/моль.

Задание

1. Определите структурную формулу вещества А, назовите его по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите уравнения всех описанных реакций, указав структурные формулы веществ Б, Г, Д, Е.
3. Предложите уравнение реакции синтеза вещества А из веществ Б и Е.



Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

[illegible]

Примечание: Образцы таблицы напечатан из современного курса для поступающих в ВУЗы Н.Е. Кузьменко и др. «Начала химии» М., «Экзамен», 2000





РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au
↑
активность металлов уменьшается

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺	
OH ⁻		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	H
F ⁻	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	P	-	H	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	P	H	H	H	M	?
S ²⁻	P	P	P	P	P	-	-	-	H	-	-	H	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HS ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	H	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	-	H	?	H	H	?	?	M	H	H	H	?	?
HSO ₃ ⁻	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	H	P	P
HSO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	P	H	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HPO ₄ ²⁻	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?	?	M	H	?
H ₂ PO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	P	P	P	?	-	?	?
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	?	H
HCO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	?	P	?	?
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P
SiO ₃ ²⁻	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?

“P” – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O)

“M” – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O)

“H” – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды)

“-” – в водной среде разлагается

“?” – нет достоверных сведений о существовании соединений

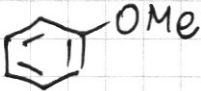
Примечание: Электрохимический ряд напряжений металлов и таблица «Растворимость кислот, солей и оснований в воде» напечатаны из современного курса для поступающих в ВУЗы Н.Е. Кузьменко и др. «Начала химии» М., «Экзамен», 2000 (с. 241, форзац)



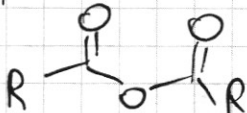
ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

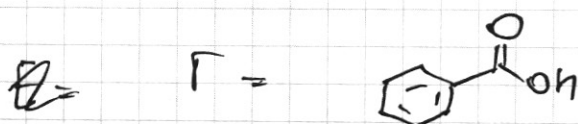
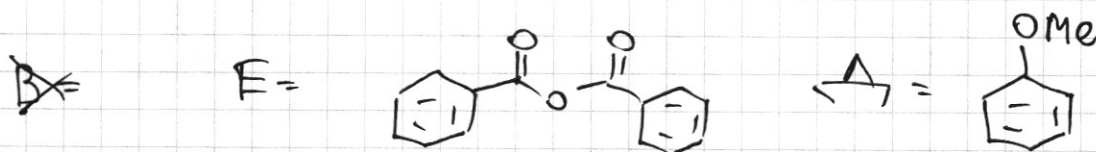
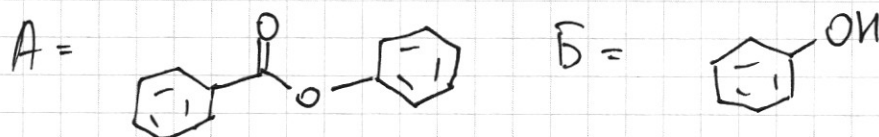
Задача 5

Вероятно, в-ва А - сложный эфир с 2-мя ароматическими заместителями. Тогда Б - спирт или фенол, Г - кислота.

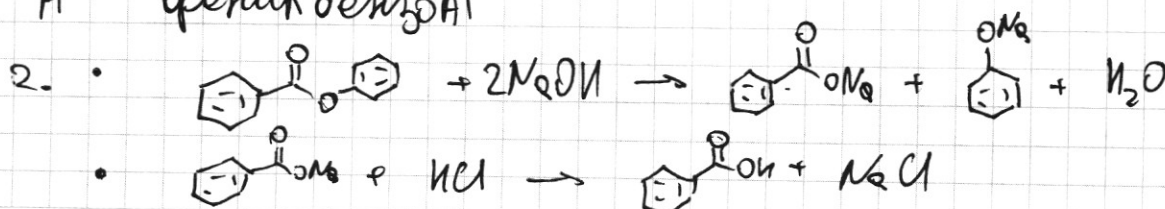
В веществе Д: $C:H:O = \frac{\omega_i}{M_i} = 6,48:7,41:0,926 \Rightarrow$
 $\Rightarrow 7:8:1 - C_7H_8O - D =$ 

Е - ангидрид; $M_R = \frac{M_r - 16 \cdot 3 - 24}{2} = 77 \text{ г/моль} \Rightarrow R = Ph-$

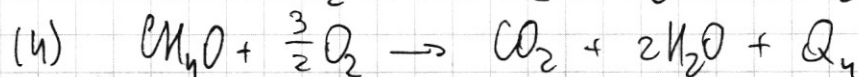
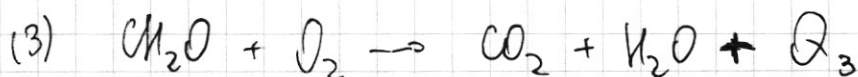
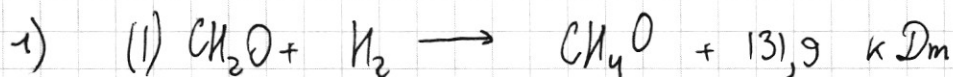




А - фенолбензоат



Задание 1



$$(4) - (3) = \text{CH}_4\text{O} + \frac{3}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q_4 - Q_3$$

$$(4) - (3) = \text{CH}_4\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + Q_4 - Q_3$$

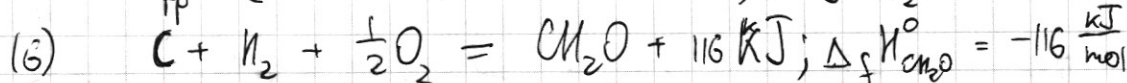
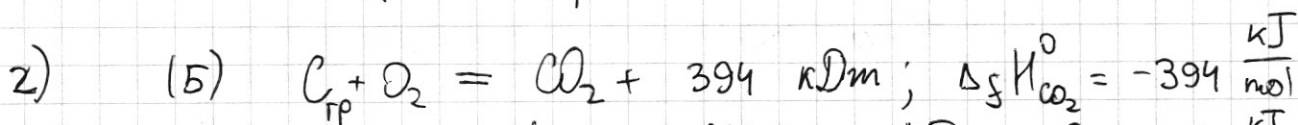
$$(4) - (3) - (2) = \text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 + Q_4 - Q_3 - 286$$

$$(4) - (3) - (2) = \text{CH}_4\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 + Q_4 - Q_3 - 286$$

$$(4) - (3) - (2) = -(1) \Rightarrow Q_4 - Q_3 - 286 = -131,9 \text{ (}\equiv\text{)}$$

$$\text{(}\equiv\text{)} Q_4 - Q_3 = -131,9 + 286 = 154,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} > 0 \Rightarrow$$

$\Rightarrow$ теплота при сгорании метанола больше.



$$(2) \Rightarrow \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -285 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\text{(7)} \quad \Delta_b H_{\text{CH}_2\text{O}}^0 = -Q_3 = \Delta_f H_{\text{CO}_2}^0 + \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}^0 \text{ (}\ominus\text{)}$$

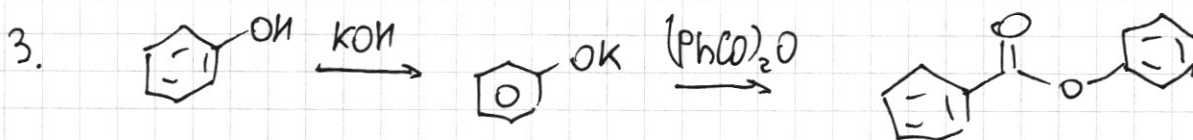
$$\ominus \Delta_f H_{\text{CH}_2\text{O}}^0 = -394 + 116 + 285 = \boxed{-564 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$$

$$\Delta_b H_{\text{CH}_4\text{O}}^0 = \Delta_b H_{\text{CH}_2\text{O}}^0 - \Delta Q = -564 - 154,1 \text{ (}\equiv\text{)}$$

$$\text{(}\equiv\text{)} \boxed{-718,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}$$

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

- c1ccccc1OC(=O)N + HCl >> c1ccccc1O + Nc1ccccc1
- c1ccccc1C(=O)O + NaHCO3 >> c1ccccc1C(=O)O[Na] + O=C=O + O
- c1ccccc1C(=O)O[Na] + HCl >> c1ccccc1C(=O)O + Nc1ccccc1
- c1ccccc1OC(=O)N + CBr >> c1ccccc1OC(=O)N + Nc1ccccc1
- 2 c1ccccc1C(=O)O + P2O5 >> c1ccccc1C(=O)OC(=O)c2ccccc2 + 2 O=P(O)(O)O
(P_4O_{10})



$$3) Q_{\text{кан}} = (C_{\text{const}} + C_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \Delta T \text{ Дж}$$

$$\Rightarrow (1784,3 + 4182 \cdot 4) \cdot 58 = 1073713,4 \text{ Дж}$$

$$\nu_{\text{CH}_4\text{O}} = \frac{Q_{\text{кан}}}{-\Delta_b H^\circ_{\text{CH}_4\text{O}}} = \frac{1073713,4}{718100} = \boxed{1,5 \text{ mol}}$$

Ответ: 1) доказано, $\Delta Q = 154,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

2) $\Delta_b H^\circ_{\text{CH}_2\text{O}} = -564 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$\Delta_b H^\circ_{\text{CH}_4\text{O}} = -718,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

3) $1,5 \text{ mol}$

Задача 2

а) Поочередно проверим все порядки:
 • 0 — не подходит по виду зависимости
 при 40°C .

① — $K = \frac{\ln \frac{4}{3,619}}{2} = 0,05 \text{ мин}^{-1}$

$K = \frac{\ln \frac{3,619}{3,276}}{2} = 0,05 \text{ мин}^{-1}$

Сходится, т.к. разные начальные точки дают одинаковую константу скорости.

б) $K = \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{\Delta \tau} \Rightarrow K_{10} = \boxed{0,05 \text{ мин}^{-1}}$
 $K_{40} = \boxed{0,4 \text{ мин}^{-1}}$

в) $\frac{r_2}{r_1} = \delta^{\Delta T/10} \Rightarrow \delta = e^{\frac{10 \ln \frac{K_2}{K_1}}{\Delta T}} = e^{\frac{10 \ln \frac{0,4}{0,05}}{30}} \text{ Дж}$

⇒ ②

г) $\tau_{1/2,10} = \frac{\ln 2}{K_{10}} = \frac{\ln 2}{0,05} = \boxed{13,86 \text{ мин}}$



ШИФР

(заполняется секретарём)

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА

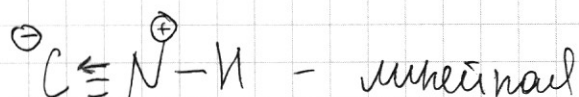
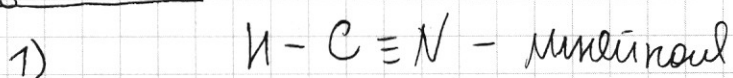
$$\tau_{1/2,40} = \frac{\ln 2}{k_{40}} = \frac{\ln 2}{0,4} = \boxed{1,733 \text{ мин}}$$

$$8) \frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^1 = \frac{4}{0,808} = 4,95 - \text{уменьшилась в } 4,95 \text{ раз}$$

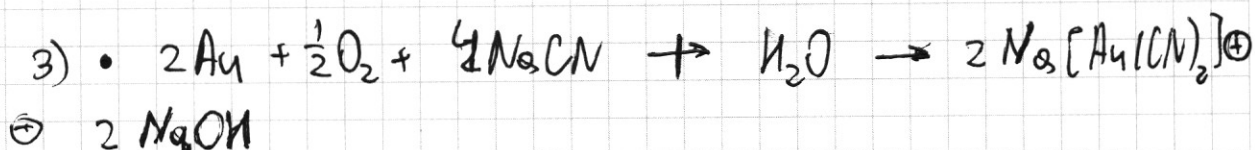
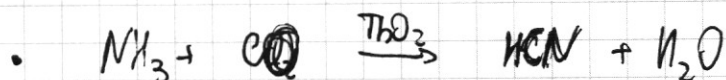
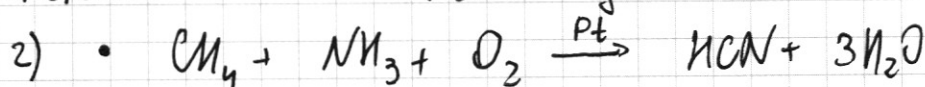
Ответ:

а) 1	б) $\delta = 2$
в) $k_{10} = 0,05$	г) $\tau_{10} = 13,86 \text{ мин}$
$k_{40} = 0,4$	$\tau_{40} = 1,73 \text{ мин}$
	д) уменьшилась в 4,95 раз

Задача 3



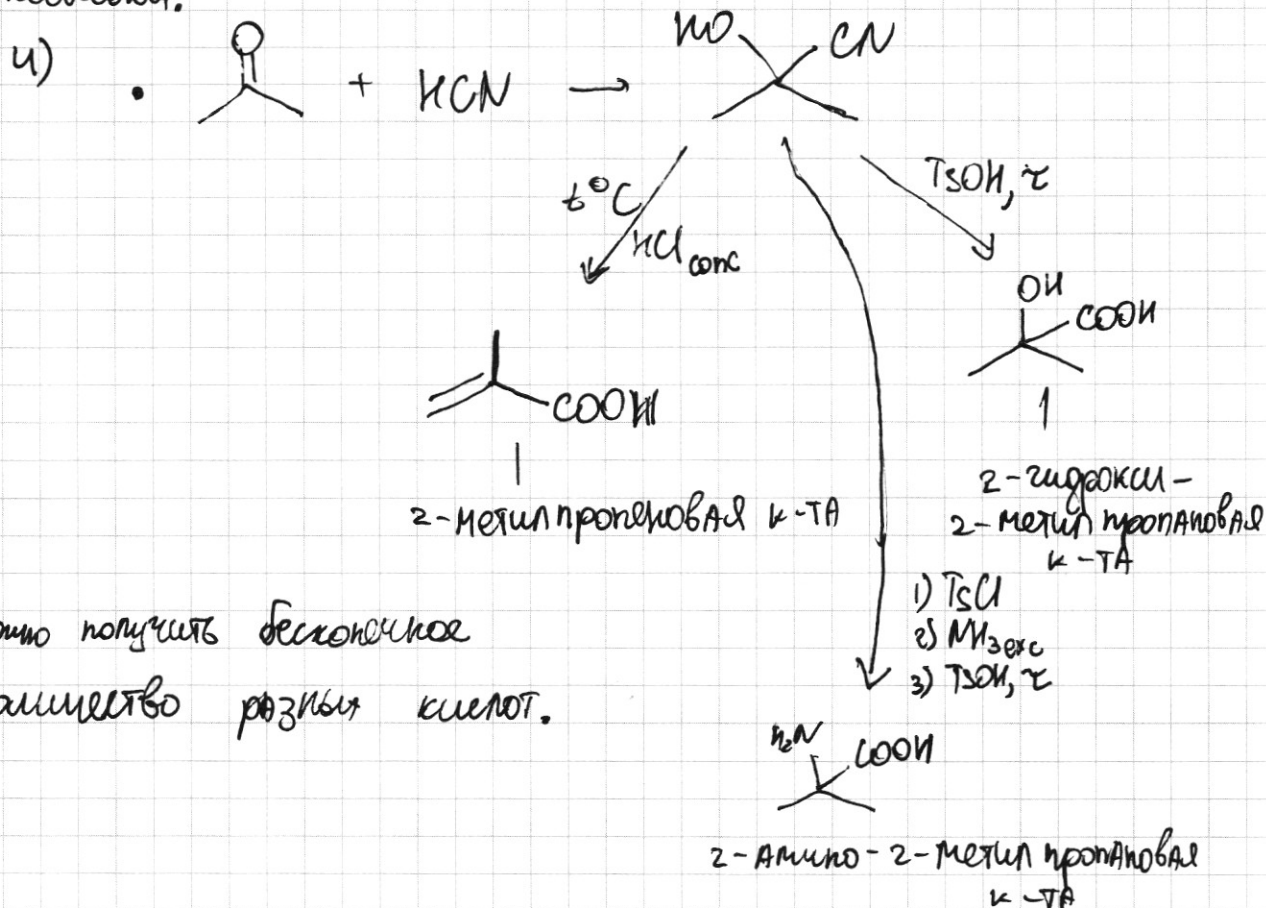
≠ Все связи ковалентные, полярные; в молекуле ИНС связь C-N (одна из трех) образована по донорно-акцепторному механизму — передача электронной плотности с атома азота на карбонильный центр. Валентность углерода — 4, степень окисления — +2. Более устойчив ИСН (нет разделения зарядов)



В ионе $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ есть только ковалентные полярные связи.

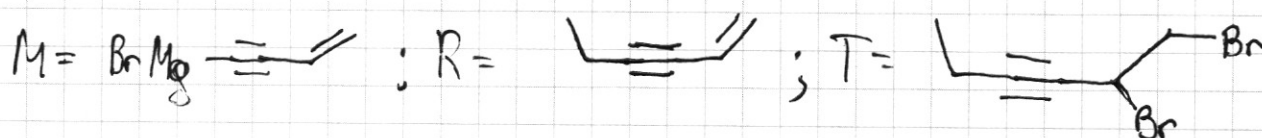
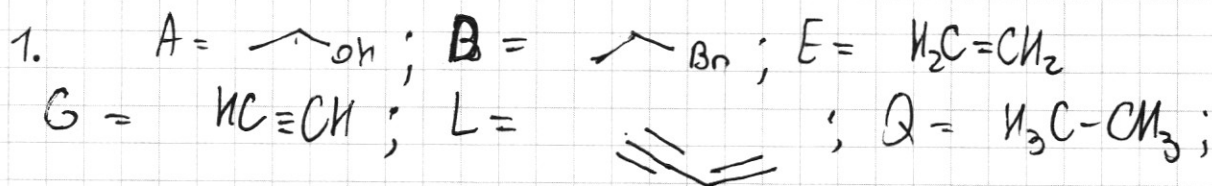


Если рассмотреть комплекс с точки зрения ТКР, то связи $\text{Au}-\text{CN}$ полярны, но золото и углерод-медные элементы, поэтому доля полярности в связи невысока.



Задача 4

Газ Q - вероатин, C_2H_6 ($M = 30 \text{ г/моль}$); Тогда
 A - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, D - $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

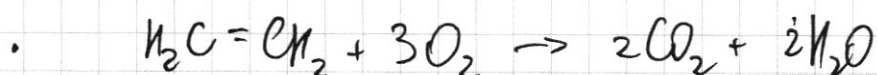
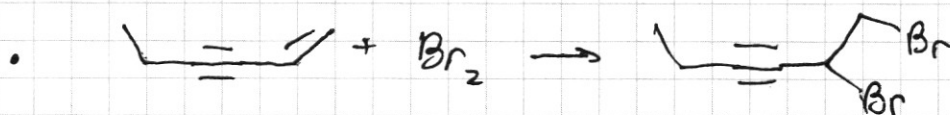
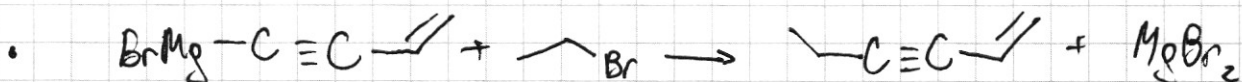
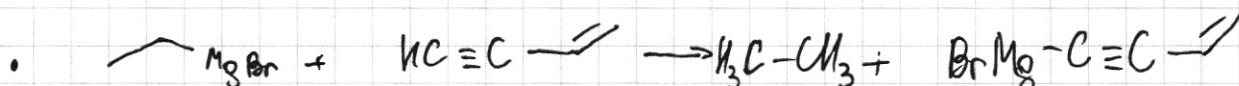
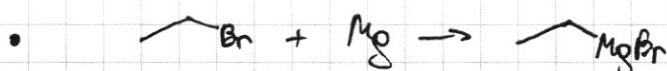
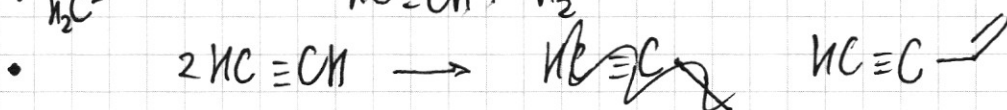
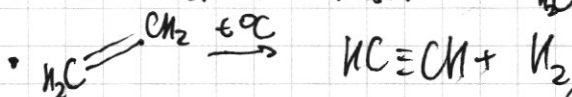
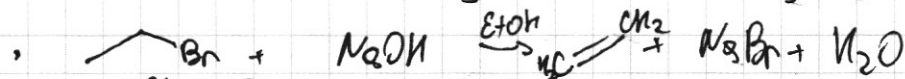
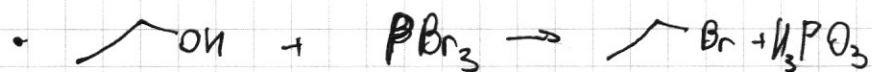
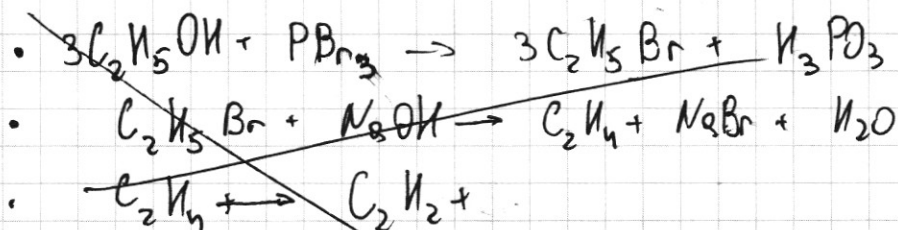




ШИФР

(заполняется секретарём)

ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА



2. $m_T = \frac{m_{EtOH}}{3 M_{EtOH}} \cdot M_r = \frac{138}{3 \cdot 46} \cdot (12 \cdot 6 + 8 + 60) = \boxed{240 \text{ г}}$

R — гекс-1-ен-3-ин

T — 1,2-дифтор-гекс-3-ин