

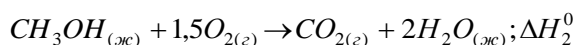
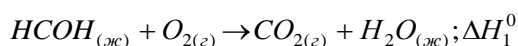
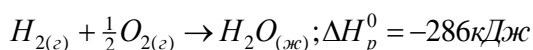
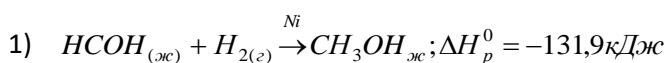
Решения

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 $C_{const} = 1784,3 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}}$, а удельная теплоемкость воды составляет $C_p(H_2O) = 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$.

Решение



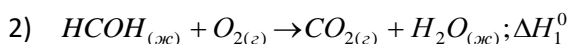
В соответствии со вторым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{\text{сгор исх}}^0 - \sum \Delta H_{\text{сгор прод}}^0$$

Тогда энтальпию реакции гидрирования можно выразить:

$$-131,9 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0$$

$$154,1 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_2^0 < \Delta H_1^0$$



В соответствии с первым следствием из закона Гесса:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{f \text{ прод}}^0 - \sum \Delta H_{f \text{ исх}}^0$$

Тогда энтальпия сгорания формальдегида:

$$\Delta H_p^0 = -394 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} - 286 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} + 116 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \cdot 1 \text{ моль} = -564 \text{ кДж}$$

Энтальпию сгорания метанола находим из уравнения

$$-131,9 = \Delta H_2^0 - 286 - \Delta H_1^0 \Rightarrow \Delta H_1^0 = -564 - 286 + 131,9 = -718,1 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_3\text{ОН}) = \frac{\Delta H_1^0}{1 \text{ моль CH}_3\text{ОН}} = -718,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$Q = [m(\text{H}_2\text{O}) \cdot C_p(\text{H}_2\text{O}) + C_{const}] \cdot \Delta t$$

$$3) Q = [4 \text{ кг} \cdot 4182 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{град}} + 1784,3 \frac{\text{Дж}}{\text{град}}] \cdot 58 \text{ град} = 1073713,4 \text{ Дж}$$

$$\nu(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{-1073,71 \text{ кДж}}{-718,1 \text{ кДж/моль}} \approx 1,5 \text{ моль}$$

$$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 1,5 \cdot 32 = 48 \text{ г}$$

Система оценивания:

В решении этой задачи вместо параметра ΔH может быть использован параметр Q . Если нет ошибок в знаках тепловых эффектов, решение засчитывать как правильное.

- | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1. Составление уравнений реакций, описанных в условии (по 0,5 за каждое) | 2 балла |
| 2. Составление выражения для энтальпии реакции гидрирования в соответствии с законом Гесса | 2 балла |
| 3. Правильный вывод и доказательство | 1 балл |
| 4. Расчеты энтальпии сгорания формальдегида | 2 балла |
| 5. Расчет энтальпии сгорания метанола | 1 балл |
| 6. Расчет массы пропанола для нагревания воды | 2 балла |

Всего 10 баллов

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: $k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$; [мин^{-1}], где τ – время превращения,

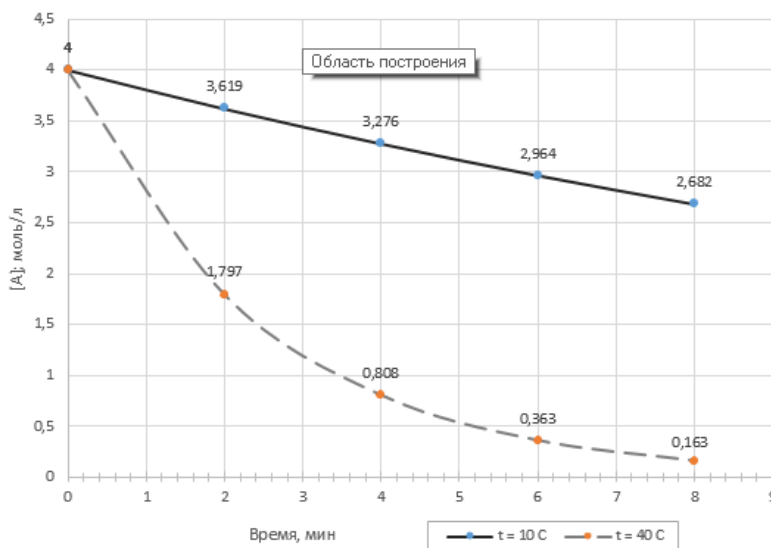
C_0 – исходная концентрация реагента, C_τ – концентрация реагента, оставшегося в реакции по истечении времени τ

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: $k_3 = \frac{1}{2\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$; [$\frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{мин}}$]

Время, за которое расходится 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:

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

Решение

а) Порядок реакции найдём методом подстановки (можно использовать и другие способы): рассчитаем константу скорости реакции по кинетическим уравнениям для реакций разных порядков:

Время	2	4	6	8
k (0-й порядок)	0,1902	0,1715	0,156	0,140
k (1-й порядок)	0,05	0,05	0,05	0,05
k (2-й порядок)	0,0131	0,0145	0,0161	0,0177

Значение k остаётся постоянным при расчёте по уравнению 1-го порядка, таким образом порядок реакции – первый.

б) Константа скорости реакции $k = 0,05 \text{ мин}^{-1}$

Определим константу скорости реакции при 40°C :

$$k_{1(30^\circ\text{C})} = \frac{\ln(C_0) - \ln(C_\tau)}{\tau} = \frac{\ln 4 - \ln 1,797}{2} \approx 0,4 \text{ мин}^{-1}$$

в) температурный коэффициент реакции:

$$\frac{k_{40^\circ}}{k_{10^\circ}} = \frac{0,4}{0,05} = \gamma^{\frac{40-10}{10}} \quad \gamma = 2$$

г) период полураспада для реакции 1 порядка определяется уравнением:

при 10°C $0,3 = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln \frac{1}{2} C_0$, тогда

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{10^\circ}} = \frac{0,693}{0,05} = 13,86 \text{ мин}$$

При 40°C $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{40^\circ}} = \frac{0,693}{0,4} = 1,73 \text{ мин}$ или 104 с

д) Скорость реакции найдём по закону действующих масс:

$$V_p = k_1 \cdot C_\tau (A)$$

В начальный момент:

$$V_p = 0,4 \cdot 4 = 1,6 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Через 4 минуты после начала:

$$V_p = 0,4 \cdot 0,808 = 0,323 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$$

Таким образом, через 4 минуты после начала реакции скорость уменьшилась в 4,95 раз (почти в 5 раз).

Система оценивания:

Определен порядок реакции	3 балла
Определены константы скорости при температурах 10° и 40°C (по 1 баллу)	2 балла
Определен температурный коэффициент реакции	1 балл
Определены периоды полураспада при двух температурах (по 1 баллу)	2 балла
Определены начальная и через 4 мин скорости реакции при 40°C и сделан вывод об изменении скорости	2 балла

Всего 10 баллов

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, использующиеся 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.

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.

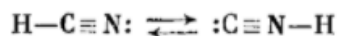
Задание

- 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.

Решение

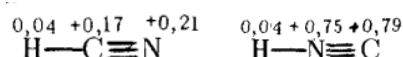
- 1) Молекула цианида водорода имеет линейную форму. Существует также её таутомерная форма (изоцианид водорода) (данные Н.С. Ахметов):



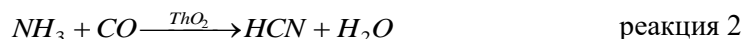
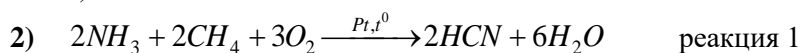
В цианиде водорода: степень окисления атома С равна +2, валентность IV. Все связи ковалентные, образованные по обменному механизму.

В изоцианиде: степень окисления атома углерода +2, валентность III. Все связи ковалентные, три связи атома N образованы по акцепторному механизму, одна – по донорно-акцепторному. Атом N – донор электронной пары, атома С, находящийся в основном состоянии и имеющий вакантную орбиталь на валентном уровне – акцептор.

Изоцианид менее термодинамически стабилен, чем цианид. Большая стабильность цианида обусловлена меньшими значениями эффективных зарядов атомов:

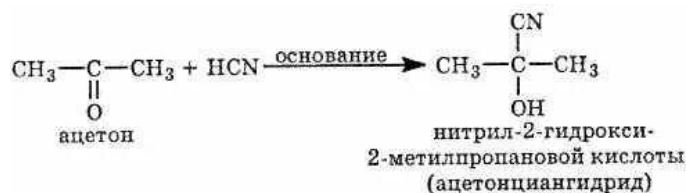


(Принимать объяснение стабильности циановодорода через проявление традиционной для атомов валентности)



В дицианоаурате (I) натрия между катионами Na^+ и анионом $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ связь ионная, между ионом комплексообразователем Au^+ и лигандами CN^- связь ковалентная, образованная по донорно-акцепторному механизму, где Au^+ - донор, а CN^- - акцептор неподеленной электронной пары.

4)



Уравнение 4

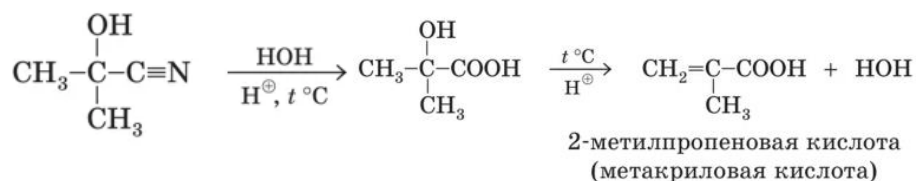


Схема 1

2-гидрокси-2 метилпропионовая кислота.

Система оценивания:

1. Указана геометрия молекул изомеров (или изображена), указаны две структурные формулы изомеров HCN, указаны степени окисления и валентности атомов углерода в изомерах, указан характер связей и механизм их образования в молекулах обоих изомеров, верное указание и объяснение стабильности одного из изомеров
пункт по 0,5 баллов за каждый
2,5 балла
2. За каждое из уравнений реакций (1) и(2) по 1 баллу
2 балла
3. За уравнение 3 Эльснера
за объяснение характера связей в комплексной соединении
1 балл
1 балл
4. За уравнение 4
(если указан только один тип связи – 0,5 балла)
1 балл
5. За составление схемы превращений (или двух уравнений реакций)
2 балла
6. За название кислот
0,5 балла

Всего 10 баллов

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°C 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.

Решение

Схема синтеза представлена на рисунке.

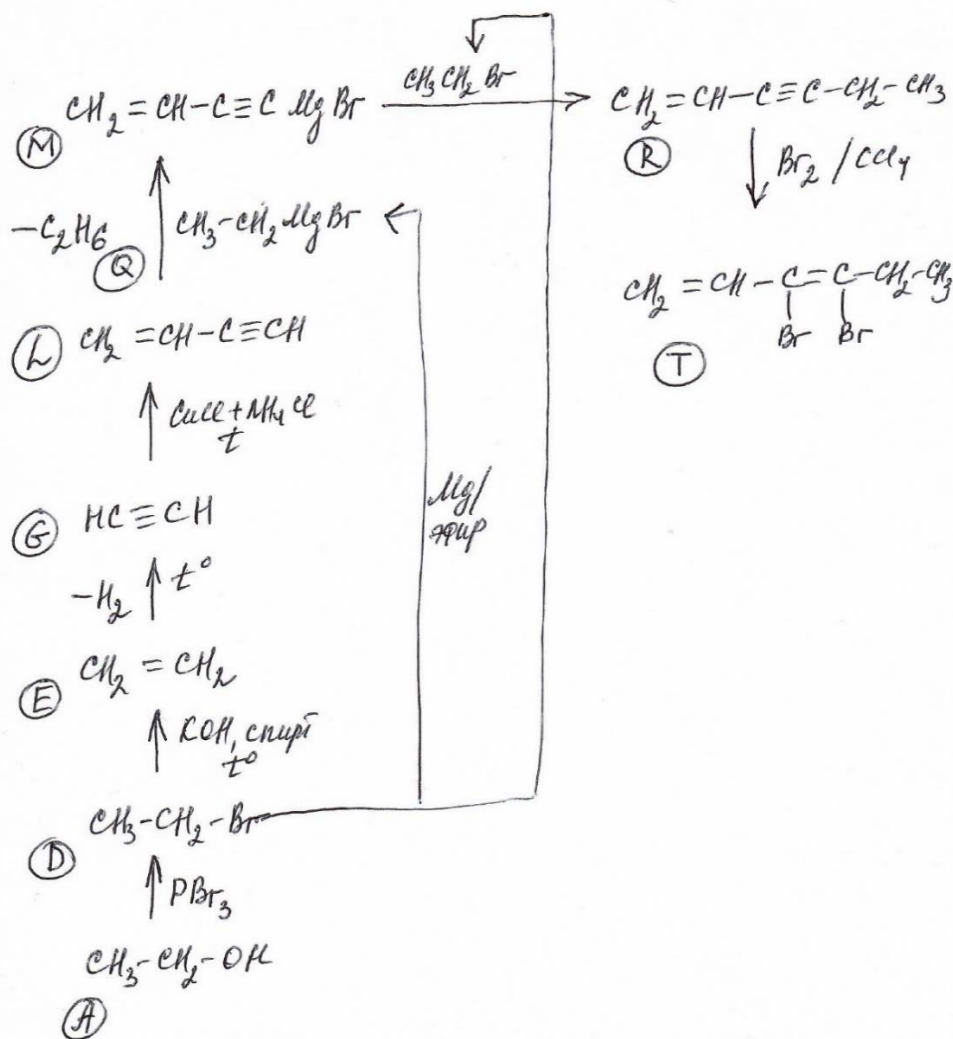
Так как вещество А реагирует с бромидом фосфора (III) с превращением последнего в фосфористую кислоту, то А это ОН кислота, то есть либо спирт, либо карбоновая кислота, а продукт реакции бромалкан или бромангидрид. Так как при сгорании всего производного вещества А – вещества E образуется 44,8 л углекислого газа ($44,8/22,4 = 2$ моль) и 36 мл воды ($36/18 = 2$ моль), это означает, что простейшая формула вещества E C_2H_4 , такой формуле отвечает только этилен (E), а количество вещества этилена 1 моль (так как при его сгорании образовалось 2 моль углекислого газа и 2 моль воды). Так как этилен был получен в условиях реакции элиминирования (при нагревании со спиртовым раствором щелочи), то предшествовал ему бромэтан (D), а бромэтано – этанол (A) что соответствует предположению выше. Если бы А был карбоновой кислотой, а D был бы бромангидридом, то при нагревании последнего со щелочью не получился бы этилен (E).

Этилен (E) дегидрируется при 1200С (пиролиз) в ацетилен (G), который димеризуется в присутствии хлорида меди и хлорида аммония в винилацетилен (L). Одна из трех частей полученного бромэтана (D) идет на образование реактива Гриньяра – этилмагнийбромида, количество вещества этилмагнийбромида 1 моль, так как расходуется 24 г магния ($24/24 = 1$ моль) (он весь растворился), соответственно, на реакцию было израсходовано 1 моль бромэтана (он весь прореагировал), и каждая из трех частей бромэтана тогда по 1 моль. В реакции винилацетилена (L) с этилмагнийбромидом получается «винилацетиленовый» реактив Гриньяра (M), при этом из этилмагнийбромида получается этан (горючий газ Q), что подтверждается его плотностью по водороду ($15 \times 2 = 30$).

При взаимодействии «винилацетиленового» реактива Гриньяра (M) с третьей частью бромэтана происходит образование вещества с названием по номенклатуре ИЮПАК **гекс-1-ен-3-ин** (R). При взаимодействии соединения, имеющего двойную и тройную связь, в котором есть их сопряжение, активнее тройная связь, именно по ней происходит присоединение брома с образованием вещества с названием по номенклатуре ИЮПАК **3,4-дибромгекса-1,3-диен** (T). В случае другого варианта присоединения брома ответ не засчитывается.

Так как этилена (вещество E) получилось 1 моль, количество вещества А, из которого получилось вещество D – 1 моль, столько же вещества А пошло на образование «пропинового» реактива Гриньяра и на его алкилирование. Поэтому, в результате всей схемы превращения образовалось 1 моль вещества T.

Масса вещества T = 1 моль \times 240 г/моль = 240 г



Система оценивания

За написание уравнения реакции получения вещества D – 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества E - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества G – 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества L - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества Q и M - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества R - 1 балл

За написание уравнения реакции получения вещества T с правильной структурной формулой вещества T - 1 балл, с брутто-формулой или неправильным присоединением брома – 0 баллов

За вычисление массы вещества T - 2 балла

За название вещества R и T по номенклатуре по 0,5 баллов (всего 1 балл)

Итого 10 баллов

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°C , 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.

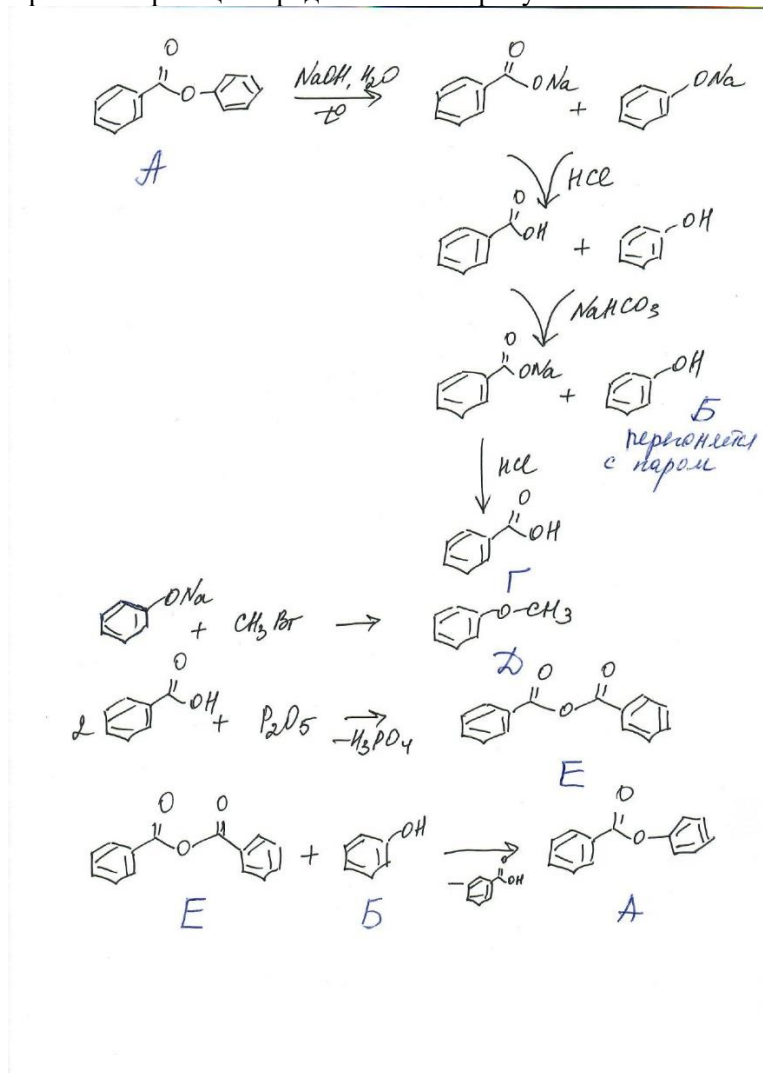
Задание

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.

Решение

Кипячение органического вещества в водном растворе минеральной кислоты, вероятно это реакция гидролиза, исходя из брутто-формулы можно предположить, что это вещество сложный эфир или простой эфир, содержащий две простые эфирные группы. С учетом того, что оба продукта гидролиза и (Б) и (Г) – вещества ароматические, то исходя из брутто-формулы $C_{13}H_{10}O_2$ можно понять, что вещество А содержит только два, а не три ароматических фрагмента, а значит простым эфиром с двумя эфирными группами являться не может. Исходя из этих данных под описание вещества (А) подходит вещество с названием по ИЮПАК **фенилбензоат**. При гидролизе фенилбензоата образуются в щелочной среде гидроксида натрия образуются бензоат натрия и фенолят натрия, при их подкислении соляной кислотой – бензойная кислота и фенол, но фенол не реагирует с гидрокарбонатом натрия, а бензойная кислота реагирует, что позволяет отделить свободный фенол перегонкой с водяным паром. После подкисления бензоата натрия соляной кислотой выделяют свободную бензойную кислоту. Проверим предположение. фенилбензоат при кипячении в воде в присутствии соляной кислоты гидролизует до бензойной кислоты (Г) и фенола (Б). Бензойная кислота при нагревании с фосфорным ангидридом образует бензойный ангидрид (Е) с молярной массой 226 г/моль и фосфорную кислоту. Фенол вступает в реакцию Вильямсона: его натриевая соль алкилируется бромметаном с образованием анизол. Это подтверждается сравнением содержания углерода и водорода в анизоле с данными элементного анализа, либо можно вывести простейшую брутто-формулу анизола из данных элементного анализа и зная, что вещество кислородсодержащее: $C - 77,78\%$; $H - 7,41\%$, $O - 14,81\%$. $CxHyOz = 77,78/12 : 7,41/1 : 14,81/16 = 6,48 : 7,41 : 0,926 = 7 : 8 : 1$, то есть C_7H_8O , что соответствует формуле анизола. Вещество А можно получить из веществ Б и Е по реакции взаимодействия бензойного ангидрида с фенолом.

Уравнения реакции представлены на рисунке



Система оценивания

За определение структурной формулы вещества А – 3 балла

За написание уравнения реакции гидролиза вещества А – 2 балла

За написание уравнения реакции вещества Г с фосфорным ангидридом – 1 балл

За написание уравнения реакции натриевой соли вещества Б с бромметаном – 1 балл

За написание схемы синтеза вещества А из веществ Б и Е – 2 балла

За название вещества А по номенклатуре ИЮПАК – 1 балл

Итого 10 баллов